BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XXXVII —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	> <
Bain-marie	B.-M.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. m
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc.
Eau de cristallisation	1,2 Aq
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100mm	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	Rt
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool
Symétrique	sym.
Température	T
Transformation	transf.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

ANNÉE 1925

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXXVII.

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6e)

ÉTAT ACTUEL DE LA CHIMIOTHÉRAPIE

Conférence faite à la Faculté de Pharmacie de Paris devant la Société Chimique de France le 11 décembre 1924

Par M. E. FOURNEAU
Chef de Service à l'Institut Pasteur.

INTRODUCTION.

Bien qu'il soit assez difficile, en général, de préciser le point de départ d'une science, bien que l'enchevêtrement des découvertes soit tel que l'on ne sait parfois à qui en attribuer la paternité, le développement de la Chimiothérapie paraît dû, en grande partie, aux observations et aux recherches suivantes :

1° L'étude, faite par Ehrlich, de la répartition des matières colorantes dans l'organisme et de leur affinité pour certaines cellules;

2° La constatation que les agents infectieux des maladies à protozoaires ne donnent pas lieu à la formation bien caractérisée d'anticorps. Les méthodes de la sérothérapie ne pouvant donc intervenir d'une manière efficace, il fallait avoir recours à d'autres moyens de traitement;

3° L'établissement, par Laveran et Mesnil, d'une technique rigoureuse pour le passage des trypanosomes aux petits animaux de laboratoire et leur entretien presque indéfini;

4° La création de races de protozoaires (trypanosomes, plasmodes, spirilles) d'une virulence pour ainsi dire mathématique permettant de saisir les moindres manifestations curatives d'un agent chimique;

5° La transmission, réalisée par Roux et Metchnikoff, de la syphilis humaine aux singes.

Toutefois, jusqu'à l'année qui vit apparaître le « 606 », quoique Ehrlich, Nierenstein, Brown, Laveran, Mesnil, Nicolle, Broden, Thomas, Salmon, etc..., eussent obtenu quelques résultats notables soit dans le traitement des trypanosomiases, soit dans celui de la syphilis — en particulier avec certaines matières colorantes et avec l'atoxyl — les recherches de Chimiothérapie n'avaient pas retenu longtemps l'attention du public. D'une part, en effet, les essais de traitement de la syphilis par l'atoxyl avaient dû, en définitive, être abandonnés; d'autre part, la Chimiothérapie visant surtout les maladies des pays chauds, n'avait pas excité autant d'intérêt que si elle s'était appliquée exclusivement aux infections sévissant aussi dans nos climats. Même devant les résultats publiés par

Salmon, Hallopeau, Neisser, les syphiligraphes demeuraient sceptiques. En forçant l'attention des savants, des médecins et du public, l'apparition du 606 fut donc un événement important.

Les nombreux essais effectués sur les animaux par Ehrlich et Hata fournirent, en effet, des résultats décisifs. Le beau travail de Hata, exposant avec une netteté parfaite les étapes d'une découverte qui, partant de l'acide arsénieux aboutissait aux arsénoïques, permettait de considérer la guérison de la syphilis comme certaine, sinon immédiatement, du moins dans un avenir peu éloigné.

Depuis, la Chimiothérapie a fait des progrès notables et ils auraient été immenses sans le cataclysme qui a bouleversé le monde. Ce sont surtout ces progrès que je désire vous montrer.

Définition de la Chimiothérapie. — On peut définir la Chimiothérapie eu disant que c'est la science de l'antisepsie interne. Elle se propose donc d'atteindre le mal dans sa racine et se distingue ainsi de cette partie de la pharmacodynamie qui dirige son effort principalement contre les symptômes. Ses progrès sont liés à la possibilité de déterminer chez les animaux les infections qu'on désire guérir et, naturellement, d'atteindre les parasites. Or, les microorganismes pathogènes appartiennent, comme vous le savez, soit au règne animal, soit au règne végétal.

Résistance des bactéries aux agents chimiques. — Cette différenciation, quant à l'origine des parasites, se manifeste dans leur sensibilité plus ou moins grande aux agents chimiques. Tandis que les infections à protozoaires sont influencées dans une large mesure, au point qu'on peut envisager leur disparition comme un simple élément des facilités de transport, les maladies microbiennes, au contraire, avaient résisté, jusqu'à ces derniers temps, à tous les efforts de la Chimiothérapie ; il semblait qu'elles ne pouvaient être atteintes que par des armes forgées par les micro-organismes eux-mêmes.

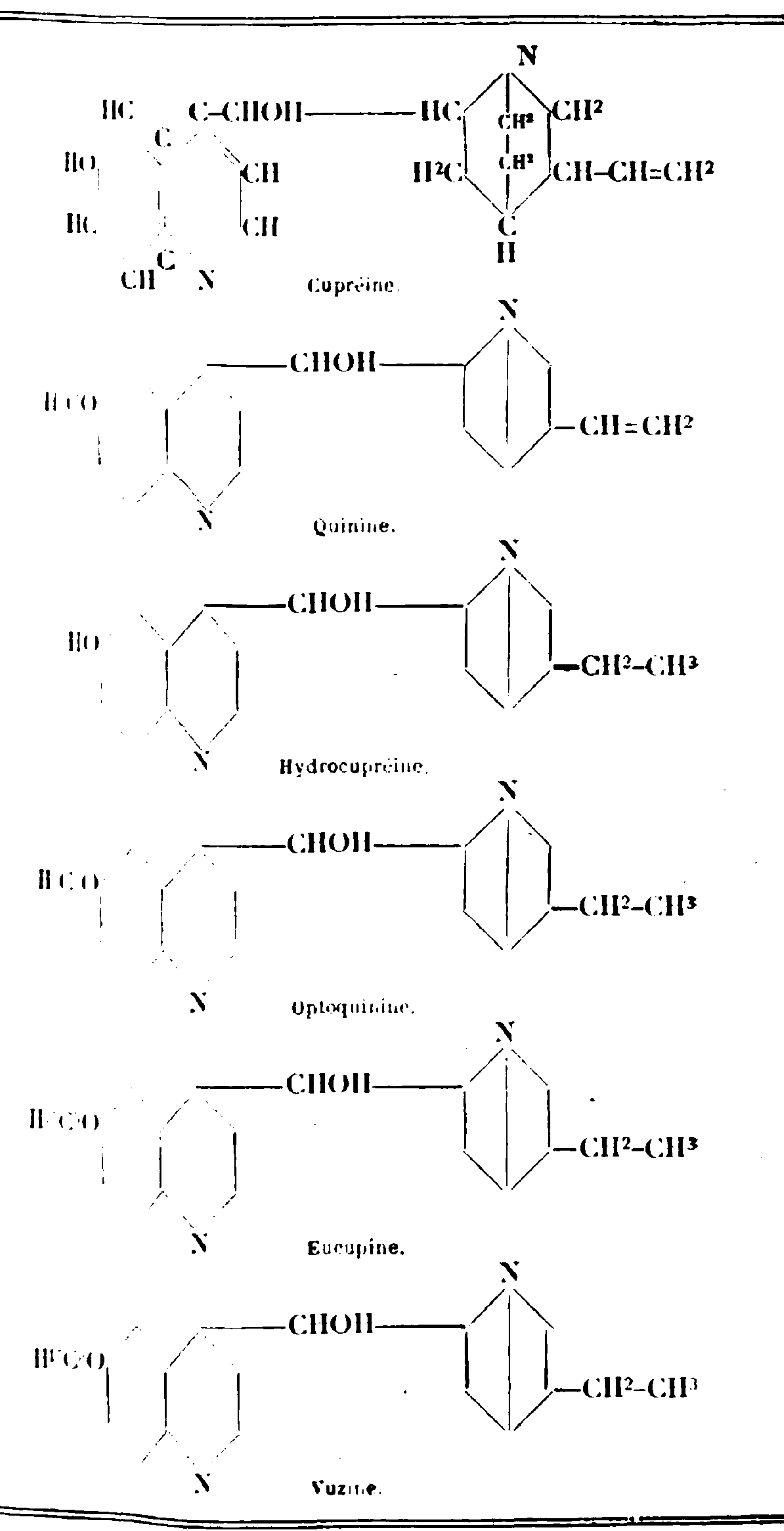
Désormais l'espoir est permis et, tout au moins sur les animaux de laboratoire, on peut enregistrer des succès qui ne sont pas négligeables. A côté des noms des premiers pionniers : Chamberland, Roux, Koch, Behring, celui de Morgenroth restera particulièrement attaché aux progrès accomplis dans le sens d'une thérapeutique chimique des maladies bactériennes, soit de la pneumonie, par les dérivés de l'hydrocupréine, soit des infections à streptocoques et à staphylocoques par des matières colorantes de la série de l'acridine.

Je parlerai tout d'abord de ces séries de recherches.

Chimiotérapie des maladies bactériennes

Dérivés de la quinine. — Comme vous le savez, la *quinine* est l'éther méthylique de la cupréine qui est le phénol correspondant. Or, non seulement la cupréine est introuvable à l'heure actuelle et ne peut donc servir de matière première, mais si on veut déméthyler la quinine — par exemple par l'acide chlorhydrique sous pression — on n'obtient pas la cupréine mais sou isomère : l'apoquinine. (Tableau I.)

TABLEAU I.



Cupréine.

Quinine.

Hydrocupréine.

Optoquinine.

Eucupine.

Vuzine.

Cependant si on réduit la quinine par l'hydrogène naissant. façon à saturer la chaîne éthylénique, la déméthylation ne s'acco pagne pas d'isomérisation et on obtient l'hydrocupréine. Celle possédant une fonction phénolique, l'hydrogène de cette foncti peut être remplacé par n'importe quel reste alcoylé : le méthyl (q donne l'hydroquinine), l'éthyl, le propyl, le butyl, l'octyl, etc.

Or, Morgenroth observa des faits très intéressants. Non seul ment la méthylhydrocupréine agit sur la malaria aussi bien que quinine — sinon mieux — mais son homologue supérieur (c *optoquinine*) jouit de la propriété de tuer le pneumocoque (*in vitr* à des dilutions très étendues atteignant le millionième, à la conditic que la durée du contact soit suffisante. Cette action sur le pneum coque est spécifique; elle n'existe, à ce degré, ni pour l'homologu inférieur, ni pour les homologues supérieurs. Si on s'élève dans l série des éthers de l'hydrocupréine on passe par deux substances l'isoamylhydrocupréine ou *eucupine*, et l'isooctylhydrocupréine o *vuzine* qui agissent spécifiquement : la première sur le bacille dipht rique qu'elle tue à une concentration de un cent millième, la second sur le staphylocoque. Après l'isooctyl, l'action décroît rapidemen vis-à-vis de toutes les bactéries sur lesquelles ont porté les essai de Morgenroth.

Le tableau suivant montre le maximum d'action atteint soit pa l'optoquinine (éthylhydroquinine), soit par l'eucupine (isoamyl) soit par la vuzine (isooctyl). (Tableau II.)

TABLEAU II.

Bactéries	Dilutions		
	Optoquinine	Eucupine	Vuzine
Diphtérie	1/100.000	1/200.000	1/750.000
Pneumocoque	1/400.000	1/20.000	peu d'action
Staphylocoque	1/500	1/8.000	1/1.600
Streptocoque	1/1.000	1/4.000	1/80.000

Les travaux de Morgenroth ne se sont pas bornés à la série de l'hydrocupréine mais ils se sont étendus à celle des homologues de l'*hydroquinotoxine* (1).

L'hydroquinotoxine traitée par l'acide chlorhydrique fournit l'hydrocuprotoxine dont on peut faire les éthers correspondant à ceux de l'hydrocupréine. Si on compare les deux séries on constate que l'éthylhydrocuprotoxine n'a pas sur les pneumocoques une

(1) On sait que sous certaines influences la quinine se transforme en une base cétonique, la quinotoxine, avec rupture du double noyau quinucléidique. La quinotoxine ne mérite du reste pas tout à fait son nom car elle est à peine deux fois plus toxique que la quinine qui l'est elle-même fort peu.

action aussi marquée que l'optoquinine, surtout à des dilutions très grandes (en prolongeant la durée du contact). Au contraire, toute la série agit mieux sur les staphylocoques et les streptocoques.

Pour ne pas sortir des alcaloïdes du quinquina, notons que l'éthylhydroquinidine, qui est l'éther provenant de l'hydroquinidine, n'agit pas sur le pneumocoque malgré sa parenté étroite avec l'optoquinine dont il est l'isomère.

L'action sur les pneumocoques dont il s'agit ici est l'action *in vitro*. Devant un pouvoir antiseptique aussi exceptionnel et une spécificité aussi nette. Morgenroth eut naturellement l'idée d'essayer l'optoquinine dans le traitement de la pneumonie expérimentale des petits animaux de laboratoire. Ce fut avec un plein succès qui, malheureusement, fut plus discutable quand on voulut traiter des malades à l'hôpital.

Mais, pour le savant que son imagination emporte plus loin que l'expérience immédiate, il importe peu que certains êtres soient plus réfractaires que d'autres à une thérapeutique déterminée. Il sait qu'un premier résultat positif en entraîne forcément d'autres. Pour la première fois — et il n'y a pas lieu de douter des affirmations de Morgenroth — une infection microbienne généralisée était guérie par l'introduction dans le torrent circulatoire d'une substance définie : voilà ce qu'on constate, voilà ce qu'on doit retenir.

Dérivés de l'acridine. — Une autre voie tout aussi intéressante que celle de l'hydrocupréine a été ouverte par Ehrlich, Gonder Benda avec les *matières colorantes* de la série de l'acridine. Primitivement destinées à combattre les trypanosomiases, d'où le nom de Trypaflavine donné à l'une d'elles, quelques-unes se sont révélées comme des antiseptiques encore plus puissants que les dérivés de l'hydrocupréine.

La *Trypaflavine* est le chlorométhylate de diaminoacridine. Bien étudiée par Browning elle a été très employée pendant la guerre pour le traitement des plaies (surtout par les Anglais, sous le nom d'Acriflavine, Flavine, etc.).

CH

NH^2 NH^2

N

CH^3 Cl

Tout récemment, à la suite des recherches de Morgenroth, un autre dérivé de l'acridine, le *Rivanol*, la 2-éthoxy-6-9-diamino-acridine (à l'état de chlorhydrate) a été préconisé en Allemagne comme antiseptique interne et externe. Morgenroth a réussi à guérir des infections à streptocoques chez les souris par des injections de rivanol sous la peau. Cette découverte, tout comme celle de l'eucupine serait d'importance s'il s'agissait vraiment, non seulement d'une action locale telle qu'on peut l'obtenir avec n'importe quel antiseptique, mais d'une véritable stérilisation par la voie sanguine.

Malheureusement, Morgenroth n'a pu guérir ses souris qu'en

intervenant presque aussitôt après les avoir infectées et en pratiquaut les injections au voisinage de la zone inoculée, ce qui ne permet pas d'éliminer l'éventualité d'une action locale. Le progrès est cependant indéniable car, même restreints, les résultats obtenus par Morgenroth sont supérieurs à tout ce qui avait été fait jusque-là (1).

Quel que soit l'avenir réservé aux dérivés de la quinine et de l'acridinc, les recherches dont je viens de donner un résumé peuvent servir de modèle pour des travaux de chimiothérapie expérimentale rationnelle en ce sens qu'elles comprennent : une étude de l'action sur les parasites isolés et sur les parasites *in vivo;* la comparaison entre des substances isomères ou homologues d'une même série ; la mise en évidence de propriétés thérapeutiques spécifiques, etc...

Cette spécificité est, du reste, le caractère que nous devons surtout mettre en lumière. En général, les antiseptiques grossiers auxquels nous sommes habitués : phénol, sublimé, eau de javel, etc..., agissent à peu près de la même manière sur toutes les espèces microbiennes et, l'on peut dire, sur toutes les cellules, les spores étant naturellement plus résistantes. Avec les dérivés de l'hydroquinine et de l'acridine nous assistons à une action élective sur des bactéries déterminées, et cela à des dilutions extrêmement faibles.

Une autre qualité des nouveaux antiseptiques qui légitime tous les espoirs, c'est que leur pouvoir désinfectant n'est pas atténué par leur mélange avec le sérum : il est au contraire renforcé. Il n'y a donc pas à craindre des précipitations prématurées qui bloquent presque tous les antiseptiques dès leur entrée dans l'organisme.

Toutes sortes de bonnes raisons engagent donc à persévérer dans la voie ouverte par Morgenroth.

Les conditions de spécificité et de puissance antiseptique sont réalisées également par certaines substances étudiées par Ehrlich et surtout par Bechold. Elles appartiennent à la série des dérivés halogénés des phénols. Le tétrabromocrésol, par exemple, est 250 fois plus actif que le phénol et deux fois moins toxique. Le tribromonaphtol agit sur le staphylocoque à la dilution de 1/250000

Elles n'agissent pas *in vivo*. Du reste elles sont insolubles.

(1) Remarquons que dans le rivanol on retrouve un noyau très voisin de celui de l'optoquinine (éthylhydrocupréine) :

C-CHOR
C^2H^5O
N

Noyau de l'optoquinine

H NH[2]
C
C^2H^5O
NH^2
NH

Noyau du rivanol

C'est, si l'on veut, le premier pas vers la synthèse d'une quinine possédant un noyau acridinique et réunissant aussi les caractères des antiseptiques connus les plus énergiques.

Nous les signalons ici parce que, pour les travaux relatifs à la Chimiothérapie, toutes les substances très antiseptiques et peu toxiques sont intéressantes. Il peut très bien se faire que de petites modifications apportées à la constitution de ces dérivés halogénés leur confère brusquement une indifférence presque absolue pour l'organisme infecté et leur laisse leur pouvoir parasitotrope.

Tuberculose et lèpre. — Je ne voudrais pas quitter ce domaine des infections microbiennes sans vous dire quelques mots de la tuberculose.

La *tuberculose* est, en effet, avec le cancer, la maladie la plus redoutable et la plus redoutée. Elle mériterait qu'on y consacrât les efforts de la plupart des laboratoires de chimie thérapeutique du monde entier. Je suis persuadé que des études systématiques entreprises avec des moyens assez puissants en auraient raison dans un délai relativement court. Quand on pense à toutes les sommes que l'Etat, les départements, les communes, les particuliers consacrent à l'hospitalisation des tuberculeux, à la perte du capital humain qu'illustrent d'une manière si affligeante les ravages causés par la tuberculose (rien que pour la France 170.000 décès par an), et quand on met en regard de ces dépenses et de l'énorme importance du problème les faibles ressources dont disposent nos laboratoires et le peu d'intérêt qu'on attache, en général, dans les milieux officiels, et même dans les milieux professionnels, aux travaux qui en sortent, on est véritablement surpris et un peu découragé.

Pour le moment, et cela se conçoit, nous ne sommes guère plus avancés qu'au début des travaux de Koch. Il n'existe aucune indication précise qui permette de s'orienter dans un sens ou dans l'autre. Si l'on voulait à tout prix choisir une voie, ce serait peut être dans le domaine des acides gras supérieurs non saturés qu'il faudrait chercher.

La *lèpre*, qui par tant de côtés se rapproche de la tuberculose, semble en effet influencée par l'huile de chaulmoogra. La constitution des acides chaulmoogriques et hydnocarpiques provenant de cette huile par saponification n'est pas encore établie avec certitude; on sait, cependant, qu'ils contiennent un noyau cyclique à cinq atomes de carbone et qu'ils sont actifs sur la lumière polarisée. Ils diffèrent donc sensiblement des acides gras. C'est surtout sous la forme de leurs éthers éthyliques (Antileprol) découverts dans les Usines Bayer, qu'ils sont actuellement employés, mais aussi, sous forme de leurs sels de sodium. Ces sels ont été recommandés par Sir Léonard Rogers, aussi bien dans le traitement de la lèpre que dans celui de la tuberculose, et déjà un grand nombre de recherches ont été effectuées dans cette voie ainsi que dans celle des acides d'huile de foie de morue, sans qu'aucune conclusion définitive puisse en être tirée.

Les sels d'or tels que le Krysolgan, les sels de cuivre (comtesse von Linden), les terres rares (Frouin), l'arsenic, le gayacol, l'iode etc... ne sont pas de véritables agents curatifs directs; ils permettent sans doute à l'organisme de se défendre, ce qui n'est pas négligeable, du reste.

CHIMIOTHÉRAPIE DES PROTOZOAIRES

1°. *Trypanosomiases.*

Nous arrivons maintenant aux recherches sur les trypanosomiases qui ont contribué, pour une grande part, au développement de la chimiothérapie. — Voici pourquoi en quelques mots :

Les infections sont, en général, aisément transmissibles aux petits animaux de laboratoire. Les trypanosomes sont volumineux, mobiles, on les distingue avec la plus grande facilité au milieu des globules rouges qu'ils bousculent dans leurs mouvements agiles. L'évolution de certaines trypanosomiases est remarquablement régulière : le nagana, par exemple, tue une souris en 3 jours; le nombre des trypanosomes augmentant sans arrêt jusqu'à ce qu'ils deviennent incomptables.

L'action des médicaments peut être rapidement décelée et évaluée, soit par une diminution des parasites, soit par une survie de l'animal allant jusqu'à la guérison définitive. Enfin, la constante des effets thérapeutiques est telle que l'on peut se servir des trypanosomes comme d'un réactif pour contrôler la pureté de certains médicaments (606, 205).

La découverte des trypanosomes est relativement récente. On s'accorde à la faire remonter à l'année 1841. C'est Valentin (de Berne) qui aurait trouvé un échantillon de ces parasites dans le sang de la truite; mais le premier trypanosome pathogène n'a été signalé qu'en 1881, date à laquelle Evans l'isola chez les Equidés et les Camélidés de l'Inde, atteints du surra. Depuis cette époque la liste de ces protozoaires s'est considérablement allongée. Il en existe plusieurs espèces, localisées principalement dans les régions équatoriales où ils font d'énormes ravages aussi bien parmi les hommes que chez les animaux.

Les principales trypanosomiases sont le *surra*, très répandu dans l'Inde, dont l'agent infectieux, découvert, comme je l'ai dit, par Evans, porte le nom de Trypanosoma Evansi.

Le *nagana* apparaît chez presque tous les animaux. Il est dû au Tr. Brucei.

Je signalerai encore le *debab* qui frappe surtout les chameaux.

Le *mal de caderas* qui est une des rares trypanosomiases du nouveau monde.

La *dourine* due au Tr. equiperdum, est encore désignée par le nom de « mal du coït » à cause de son mode de transmission. C'est la seule maladie à trypanosomes qu'on rencontrait en Europe encore récemment, mais elle y est en tout cas très rare. Elle est spéciale aux équidés.

Je ferai enfin une place à part au *Tr. congolense* qui cause de grands ravages parmi les troupeaux de bovidés au Congo belge. Il est particulièrement intéressant, car la trypanosomiase qu'il donne est une des rares qui soient guéries par une seule injection du nouveau trypanocide allemand : le 205 Bayer.

Tous ces parasites ne vivent que chez les animaux; les trans-

missions à l'homme sont exceptionnelles. On ne connaît que deux trypanosomiases humaines : la maladie de Chagas, du nom de celui qui l'a découverte, et la maladie du sommeil avec ses deux variétés dues à des trypanosomes très voisins : les Tr. gambiense et rhodesiense.

La *maladie du sommeil*, dont l'agent pathogène a été découvert par Castellani, est assez condensée en Afrique dans la région de l'équateur, tout le long du Congo; elle s'étale principalement sur de grandes zones des deux rives de ce fleuve et de ses affluents, mais c'est à leur voisinage immédiat que l'endémie est la plus grave. Des foyers plus ou moins étendus existent dans beaucoup de régions de l'Afrique : au Sénégal, dans le Togo, l'Angola, l'Ouganda, dans la Rhodesia, etc. Le Congo belge est une des régions les plus atteintes. Comme pour la plupart des trypanosomiases, la répartition de la maladie est liée à celle de certaines mouches : les glossines en particulier.

On sait quelle est la gravité de la maladie du sommeil. Si des mesures énergiques n'avaient été prises, une grande partie de la population nègre des régions que nous venons de signaler serait presque décimée.

Pour bien comprendre l'actiou des médicaments, il est nécessaire que je vous donne quelques indications sur l'évolution de cette affection. La durée d'incubation varie de dix jours à plusieurs années. Les premiers symptômes apparaissent parfois cinq ou six ans après qu'on a quitté la zone où elle est endémique. Il est donc bien difficile, dans la plupart des cas, de dire à quel moment la trypanosomiase s'est installée.

On peut distinguer deux périodes. Pendant la première, le trypanosome se trouve dans les ganglions lymphatiques et dans le sang; la polyadénite est le symptôme le plus constant. Dans la seconde, on observe des phénomènes généraux tels que le tremblement, la paralysie, les troubles mentaux, la léthargie; les trypanosomes se rencontrent alors surtout dans le liquide céphalorachidien.

Quand on traite le malade avant l'apparition des symptômes cérébrospinaux, et si l'on injecte des doses suffisantes du médicament spécifique, en l'espèce : l'*Atoxyl (associé ou non à l'émétique)* la maladie est curable. On sait qu'il en est de même pour la syphilis, et la disparition de ces maladies devient surtout une question d'organisation et de volonté. A la deuxième période la médication est plus dangereuse et moins efficace.

Ces quelques considérations étaient nécessaires pour faire comprendre, à la fois, l'influence désastreuse des trypanosomiases au point de vue économique et les conditions de lutte contre elles.

Les remèdes contre les trypanosomiases appartiennent à quatre séries différentes : celles des matières colorantes, de l'arsenic, du 205 Bayer, de l'antimoine.

Je rappellerai que les premiers essais de chimiothérapie sur les animaux trypanosomés ont été faits, par Lingard, sur le surra. Ils furent repris par Bruce qui traita, par les arsénites, les équidés atteints de nagana; mais il faut arriver aux recherches de Laveran et Mesnil sur l'action de l'acide arsénieux chez les souris trypano-

somées pour pouvoir parler d'une véritable étude systémat Ces savants obtinrent des résultats qui naturellement nous pa sent bien faibles aujourd'hui. La dose curative se confo presque avec la dose toxique, il fallait répéter des injection faibles quantités d'arsénites si on ne voulait pas intoxiquer l mal. A vrai dire on n'arrivait jamais à guérir complètemen souris mais seulement à prolonger leur existence; tout au pouvait-il donc être question d'une influence directe sur les p sites dans le sang des animaux infectés.

Mais la voie était ouverte. Il s'agissait maintenant de trouver médicaments capables de guérir par une injection unique e réaliser ce qu'Ehrlich a appelé la « therapia sterilisans magr seule condition pratique du traitement des maladies tropicales.

Matières colorantes. — Aussi une autre date mémorable d l'histoire de la Chimiothérapie est-elle l'année 1904 au cours laquelle Ehrlich et Shiga publièrent leurs recherches sur le *Tryp roth.* Ce médicament, qui appartient à la série des matières co rantes dérivées de la benzidine, injecté à des souris cadérées à dose de 0^{gr},5 (pour une souris de 20 gr.), amenait la guérison d une notable proportion des cas et cela par une seule interv tion (1).

A la suite de ces recherches, Nicolle et Mesnil firent paraître belle étude sur les matières colorantes de la benzidine ($NH^2.C^6$ C^6H^4-NH^2) au cours de laquelle ils établirent un certain nombre points très importants en ce qui concerne l'établissement des r ports entre la constitution chimique des médicaments et l action thérapeutique. Ces matières colorantes, dont la plup provenaient des Laboratoires Bayer, sont donc des produits d' couplement de la benzidine (par l'intermédiaire de fonctic azoïques) avec des acides aminonaphtalènesulfoniques. L'u d'elles, le *Trypanblau*, est une des rares substances qui agisse sur les piroplasmoses et elle est encore employée aujourd'hu malheureusement elle colore la chair des animaux en bleu.

Une autre partie du travail de Nicolle et Mesnil conduisit à découverte des propriétés thérapeutiques de certains dérivés d'u urée substituée : la diaminodiphénylurée : $NH^2.C^6H^4.NH.CO.NH$ $C^6H^4.NH^2$, dont on voit immédiatement la ressemblance avec benzidine, car elle possède en effet deux fonctions aminées libr qui permettent de faire, tout comme avec cette base, des copul tions avec les acides naphtylaminosulfoniques. Un de ces produi de condensation avec l'acide H (acide aminonaphtoldisulfonique) été désigné par Nicolle et Mesnil sous le nom d'*Afridol violet.* C médicament, qui agit mal sur le nagana, est au contraire ass actif contre le Tr. gambiense et contre les piroplasmoses.

(1) D'autres matières colorantes furent également essayées avec plu ou moins de succès : les dérivés du triphénylméthane, des oxazin la trypaflavine (voir bibliographie). La plupart ne semblent pas agi directement sur les parasites mais paraissent créer un milieu impropr soit à leur existence, soit à quelques-une de leurs fonctions impor tantes.

L'Afridol a, comme vous allez le voir, de grandes ressemblances avec le 205 Bayer, et cela me conduit, tout naturellement, à vous parler de ce dernier. (Tableau III).

TABLEAU III.

Trypanblau

Trypanroth.

Afridol violet.

« *205* » *Bayer ou Germanine.* — Toutes ces recherches sont relativement anciennes et, depuis 1914, rien d'intéressant ne put, naturellement, être réalisé. Il faut arriver jusqu'à l'année 1920 pour voir apparaître le premier représentant d'une série nouvelle de substances trypanocides.

Il s'agit des urées substituées auxquelles se rattache le *205 Bayer* ou *Germanine* (1). Cette substance suscita un intérêt considérable et tout à fait justifié car elle possède un pouvoir trypanocide remarquable, du moins sur les petits animaux de laboratoire : il suffit, en effet, souvent de 1/32 de mgr. (0.000031) pour guérir une souris de 20 gr. infectée par le Tr. brucei, alors que 10 mgr. n'ont pas d'action toxique appréciable. L'indice chimiothérapeutique, C/T, c'est-à-dire le rapport entre la dose curative et la dose tolérée, est donc supérieur à 300 dans les cas les plus favorables. Jamais jusqu'alors on avait observé un pareil écart.

Des essais en grand sont faits actuellement en Afrique, aussi bien sur l'homme que chez les animaux. Il faut attendre encore avant d'être fixé d'une manière définitive. Il ressort, toutefois, de ce que l'on connaît déjà, un certain nombre de points très intéressants. En premier lieu, le médicament ne semble être actif que dans un nombre restreint de trypanosomiases ; il s'agit là d'une

(1) Un 205 spécialement destiné à la médecine vétérinaire porte le nom de *Naganol*.

spécificité qui rappelle celle des antitoxines. Pour guérir un bœuf nagané, par exemple, il faut injecter des doses considérables, presque toxiques ; par contre, il suffit d'une seule injection de quelques grammes pour stériliser complètement les bœufs infectés par le Tr. congolense.

Un autre caractère, fort important, est la persistance de l'action. Sur ce point on a observé, également au laboratoire, des faits curieux. Des souris ayant reçu des doses de 1/4 à 1/10 de mgr. demeurent réfractaires à une infection de Tr. brucei pendant plus d'uu mois. Ce qu'il y a d'intéressant c'est que le sérum, et même des extraits d'organes des animaux traités, manifestent un pouvoir trypanocide quand on les injecte à des souris nouvellement infectées.

On peut donc espérer protéger l'homme et les animaux pendant un temps assez long pour leur permettre de franchir impunément les zones infectées par les glossines. C'est, à coup sûr, ce qui fait le plus grand intérêt du 205.

Le 205 est peu toxique, du moins sa toxicité n'est pas immédiate. Par contre il a un inconvénient que, sans doute, par la suite, on arrivera à éviter : il provoque chez l'homme des néphrites de longue durée se produisant parfois longtemps après la cessation du médicament.

A quelle famille chimique appartient le 205 et comment sommes-nous arrivés à nous intéresser à ce médicament? — C'est ce que je vais exposer succinctement devant vous.

Mon attention avait été attirée dès l'année 1915 sur une série de brevets pris par la Maison Bayer où on signalait les propriétés trypanocides d'urées substituées dérivées d'acides aminonaphtalènesulfoniques. Naturellement, il ne me fut pas possible, à cette époque, d'instituer des recherches personnelles, mais, dès la fin de l'année 1922, je me suis consacré, avec mes élèves M. et Mme Tréfouël et Jean Vallée, à l'étude des urées décrites dans les brevets dont je viens de parler, et cela avec d'autant plus d'intérêt que, entre temps, les premiers travaux relatifs au 205 étaient publiés, que l'efficacité de ce produit ne pouvait faire de doute pour personne, et qu'il était impossible de s'en procurer, la maison Bayer n'en délivrant qu'à un nombre très restreint de spécialistes.

Je n'insisterai pas sur tous les essais que nous avons faits, car ils ont été publiés dans les *Annales de l'Institut Pasteur* ; je dirai simplement qu'ils ont abouti à la synthèse d'une substance dont voici la formule développée :

NH–CO CH³ CH³ CO–NH
NaO³S SO³Na
NH NH
CO CO
NaO³S SO³Na
SO³Na NaO³S
NH–CO–NH

Elle n'est pas signalée dans les brevets Bayer mais, pour moi, elle est sinon identique an 205 du moins très proche parente. Nous la désignons par le n° 309. Remarquez d'abord qu'il n'entre dans sa constitution ui arsenic, ni antimoine, ni mercure, ni bismuth, et que ce n'est pas une matière colorante : elle est donc tout à fait en dehors des médicaments employés jusqu'ici. Remarquez en second lieu son analogie avec l'Afridol Violet de Mesnil et Nicolle. Enfin vous serez frappés par l'énormité de sa formule; il s'agit là en effet d'un produit d'un poids moléculaire élevé (1418) supérieur à celui de tous les médicaments les plus complexes.

Par certains côtés le 205 se rapproche des albumines; c'est en effet un assemblage d'acides aminés. Au seul examen de sa formule vous voyez quelles en sont les variables et vous constatez que, dans sa constitution, entrent deux acides aminonaphtalènesulfoniques, deux acides aminobenzoïques, deux acides méthylaminobenzoïques.

Si vous considérez que l'on peut remplacer l'acide naphtalène-amino-4.6.8-trisulfonique par un autre acide naphtalène sulfonique (il en existe plus d'une centaine), l'acide méta-aminobenzoïque par les acides para-, ortho-, etc..., introduire n'importe quelle chaîne latérale dans ces acides, intervertir l'ordre de leur enchaînement dans la molécule, vous vous rendrez compte du nombre considérable de dérivés qu'il est possible d'obtenir. Or, les moindres modifications d'ordre chimiqne se traduisent par des chutes brusques et des montées non moins brusques de l'indice chimiothérapeutique. Pour n'en citer que trois exemples : le passage des restes méthylés du noyau d'acide méthylbenzoïque au premier noyau relié à -CO- a pour effet la disparition de toute action chimiothérapeutique : l'indice tombe à 0; l'enlèvement complet des deux méthyles fait monter l'indice à 12; enfin le remplacement de l'acide métaaminobenzoïque par l'acide para fait disparaître l'action thérapeutique.

Nous avons dû préparer beaucoup de substances avant d'en trouver une vraiment active, mais certainement dans les laboratoires Bayer, où on travaille la question depuis longtemps, leur nombre doit dépasser mille. Or, parmi ces substances, une seule est sans doute utilisable : peut-être est-ce la mille et unième. Quelle ténacité n'a-t-il pas fallu pour poursuivre des recherches aussi ingrates.

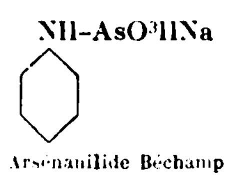
Un des inventeurs du 205, M. Heymann, vient d'exposer à Rostock la genèse de la découverte à laquelle il a contribué, et l'on trouve dans sa conférence des détails très intéressants. M. Heymann me reproche d'avoir publié la formule du 205. Il explique les raisons de la discrétion observée par les Farbenfabriken Bayer : le 205 — dit-il — est difficile à préparer; sa composition n'est pas toujours la même; une sérieuse analyse *in anima vili* est nécessaire avant de pouvoir le mettre dans le commerce. La formule étant maintenant publiée, ne peut-on craindre que des maisons mal outillées ou peu consciencieuses ne vendent des produits de qualité inférieure?

Il y a quelque chose de justifié dans la plainte de M. Heymann

et de ses collaborateurs, du moins si on se place au point de vue des Farbenfabriken, et je comprends parfaitement leur déception. Mais je dirai que j'ai essayé en vain de me procurer du 205 pour des recherches de chimiothérapie, que, probablement, si j'en avais eu je n'aurais pas essayé d'en préparer moi-même, mais que, finalement, ayant obtenu une substance aussi active que le 205 au point qu'il y a des présomptions en faveur de leur identité, je ne pouvais garder sa formule secrète.

Arsenic. — C'est surtout dans le domaine de l'*arsenic* que les essais les plus nombreux furent effectués. Après des tentatives infructueuses avec le méthylarsinate et le cacodylate, un Anglais, Thomas, mit en évidence les propriétés de l'*atoxyl*. Ce médicament, découvert longtemps avant par Béchamp qui lui avait attribué à tort la formule d'une amide de l'acide arsénieux et de l'aniline, avait été préconisé par Landsberger comme un tonique arsenical peu toxique et très actif. A la suite des recherches de Thomas, Kopke l'essayait avec succès dans le traitement de la maladie du sommeil. Puis Koch entreprit sa célèbre mission en Afrique où il traita des milliers de malades, donnant ainsi un exemple typique de l'esprit d'organisation des Allemands (1).

Entre temps, Nicolle et Mesnil, sans avoir connaissance des travaux de Thomas, étudiaient l'atoxyl et reconnaissaient avec Aubert sa valeur incontestable dans les infections à Tr. gambiense.



Arsénanilide Béchamp

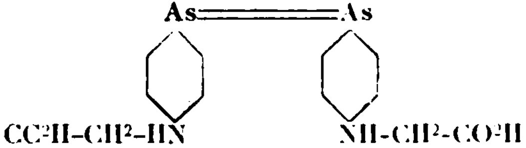
La constitution donnée par Béchamp à l'atoxyl ne permettait pas d'envisager une étude systématique des dérivés de cet ordre. Il en fut autrement à partir du jour où Ehrlich et Bertheim établirent la véritable position des fonctions et montrèrent que l'atoxyl est le sel sodique de l'acide *p*-aminophénylarsinique. Au seul aspect de cette formule: $NH^2.C^6H^5.AsO^3NaH$, le chimiste voit immédiatement plusieurs modifications qu'on peut y apporter: introduction de fonctions nouvelles, changements de place des fonctions existantes. Bref, le champ qui s'ouvrait devant Ehrlich, ses élèves et, naturellement, l'industrie chimique, était très vaste; successivement, un certain nombre de dérivés de l'atoxyl firent leur apparition: l'acétylatoxyl ou *arsacétine*; l'*arsénophénylglycine* qui inaugurait la série des composés dits arsénoïques ou arsénos, dont fout partie le salvarsan et le néosalvarsan.

L'arsacétine n'a pas eu d'emploi. Si, sur les souris elle agit mieux que l'atoxyl, c'est-à-dire si le rapport entre la dose curative et la

(1) Il faut dire que l'organisation française qui remonte à l'année 1900 et a commencé avec la mission Martin Lebœuf et Roubaud est maintenant tout à fait remarquable grâce à des hommes éminents, la plupart formés à l'école de Laveran et Mesnil: MM. Blanchard, Ouzilleau, Clapier, Vassal, Lefrou, etc.

dose tolérée : C/T, est plus favorable, elle n'a aucun avantage quand il s'agit des hommes et des grands animaux, elle a, au contraire, une disposition fâcheuse à donner des accidents nerveux.

L'arsénophénylglycine a d'abord été accueillie avec beaucoup d'espoir ; c'est, qu'en effet, sur les petits animaux, ce médicament agit à coup sûr, c'est-à-dire qu'une seule injection permet une stérilisation définitive. Malheureusement l'arsénophénylglycine a des inconvénients : d'abord sa préparation est malaisée et elle est d'une grande instabilité ; en outre, si, chez l'homme, elle a montré des propriétés stérilisantes remarquables, il faut injecter aux grands animaux des doses presque toxiques pour agir efficacement. Mais, même dans le premier cas, elle est peu applicable, car on ne peut répéter l'injection, l'organisme se sensibilisant très rapidement à ce médicament. Cependant il est difficile, pour ne pas dire impossible, de donner d'emblée une dose sûrement curative sans s'être fait une opinion préalable sur la sensibilité du malade. Comme nous le verrons plus loin, le grand avantage de l'atoxyl se trouve justement dans ce fait qu'il peut être supporté très longtemps.

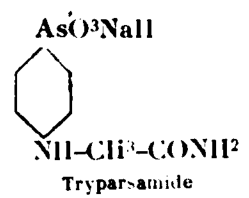


Arsénophénylglycine

Je n'insisterai pas d'avantage sur cette première période de l'histoire des arsenicaux car elle est déjà ancienne, et, parce que, en définitive, le premier des produits essayés est resté le seul utilisé, et j'arrive tout de suite aux recherches récentes.

Après la mort d'Ehrlich il y eut un temps d'arrêt, prolongé par la guerre, mais les études sur les trypanosomes furent reprises dans la même direction presque simultanément à l'Institut Rockfeller et dans mon Laboratoire de l'Institut Pasteur.

Tryparsamide, 189, orientations des recherches dans la voie de l'arsenic pentavalant. — A l'Institut Rockfeller, Jacobs et Heidelberger prirent surtout l'atoxyl comme matière première et préparèrent une très grande quantité de ses dérivés parmi lesquels le sel de soude de l'acide phénylglycinamide arsinique ou *tryparsamide* a été retenu, on ne sait pour quelle raison (1), par ceux qui ont essayé ces médicaments sur l'animal : Brown et Miss Pearce.



Tryparsamide

(1) Il n'a rien paru en effet sur l'essai chimiothérapeutique des innombrables produits préparés à l'Institut Rockfeller.

En réalité ce corps n'est pas très actif chez les petits animaux de laboratoire mais par contre il semble agir chez l'homme dans des cas où échouent les autres médicaments, en particulier dans la seconde phase de la maladie du sommeil. Aussi la tryparsamide est-elle sans doute appelée à prendre une place importante dans le traitement de cette trypanosomiase.

Ce qui est frappant c'est que, simultanément — comme je l'ai fait remarquer — les travaux sur l'arsenic quittèrent la voie des dérivés arsénoïques pour s'orienter vers celle des dérivés arsenicaux pentavalents. Comme il arrive souvent dans le domaine biologique, on est conduit, de divers côtés à la fois et par les mêmes routes, aux mêmes projets d'investigation.

Guidé par des idées théoriques sur le pouvoir réducteur des tissus vivants, idées qui s'appuyaient sur son étude des matières colorantes, Ehrlich pensait que, pour exercer leur action, les acides arsiniques devaient être réduits. Le premier terme de la réduction est l'oxyde d'arsine; le deuxième, l'arsénoïque. Les oxydes d'arsine sont extrêmement actifs *in vitro* sur les trypanosomes et on pense que c'est sous cette forme que les arsenicaux agissent, mais ils sont inutilisables en injections. Les arsénoïques, au contraire, sont peu toxiques; ils sont très bien supportés en injections intraveineuses, mais ils sont peu actifs *in vitro*; contrairement à ce qui se passe pour les acides il faut qu'ils soient oxydés pour fournir l'oxyde d'arsine. Par conséquent, je le répète, les acides doivent être réduits et les arsénos oxydés. On ne voit pas pour quel motif on devrait choisir les arsénos de préférence aux acides car nous ne savons pas vraiment quel genre d'opération chimique l'organisme préfère accomplir. Nous croyons plutôt que tout se ramène à une question de localisation et d'élimination du médicament (1).

Quand Ehrlich entreprit son étude des arsenicaux, il constata que la plupart des dérivés pentavalents avaient une action très forte sur le système nerveux des animaux de laboratoire. C'est ainsi que, même à des doses qui sont loin d'être toxiques, l'arsacétine et l'acide acétyl-*m*-aminophénylarsinique provoquent chez les souris des troubles choréiques se terminant par des phénomènes giratoires: les souris tournent en rond dans leur bocal avec une vélocité extraordinaire, ne s'arrêtant que pour prendre un peu de nourriture; elles peuvent vivre dans cet état d'agitation pendant des semaines et pendant des mois.

Enfin les dérivés arsénoïques étudiés par Ehrlich étaient certainement, chez l'animal, plus actifs que les acides arsiniques connus à ce moment, et l'un d'eux, l'arsénophénylglycine, stérilisant à coup sûr les souris naganées à une dose très inférieure à la dose tolérée, avait même donné à Ehrlich un espoir que les essais en grand, faits sur l'homme et les animaux, n'ont pas, hélas, justifié.

Mais la comparaison entre les dérivés arsenicaux pentavalents et trivalents, telle qu'elle a été faite par Ehrlich, portait sur des cas

(1) MM. Levaditi et Yamamoushi ont émis l'hypothèse, qui s'est trouvée confirmée pour le bismuth, que le foie formait avec l'atoxyl et avec d'autres arsenicaux, un complexe actif.

vraiment trop peu nombreux pour permettre de rejeter définitivement les acides arsiniques qui sont d'un emploi tellement commode. C'est pour cette raison, déjà développée par moi en 1917 dans mes leçons faites en Espagne et publiées depuis dans mon livre sur la *Préparation des médicaments organiques*, que j'ai entrepris avec mes collaborateurs, M. et M[me] Tréfouël et A. Navarro-Martin, une étude aussi complète que possible de ces acides. Nous avons préparé et essayé une centaine de substances dont plusieurs n'étaient pas encore connues, et nous avons pu constater que non seulement beaucoup d'entre elles étaient dépourvues de toute action nerveuse, mais qu'en les injectant à des souris naganées on pouvait atteindre un coefficient chimiothérapeutique tout aussi élevé qu'avec bien des dérivés arsénoïques (1).

Nous avons pu également établir des relations très intéressantes entre la constitution des corps et leur action thérapeutique. Si je voulais m'étendre sur ce sujet, je serais entraîné bien loin, mais sur les tableaux suivants on voit quelques formules qui illustrent ces relations d'une manière frappante et résument, en somme, les parties essentielles de notre travail (tableaux IV).

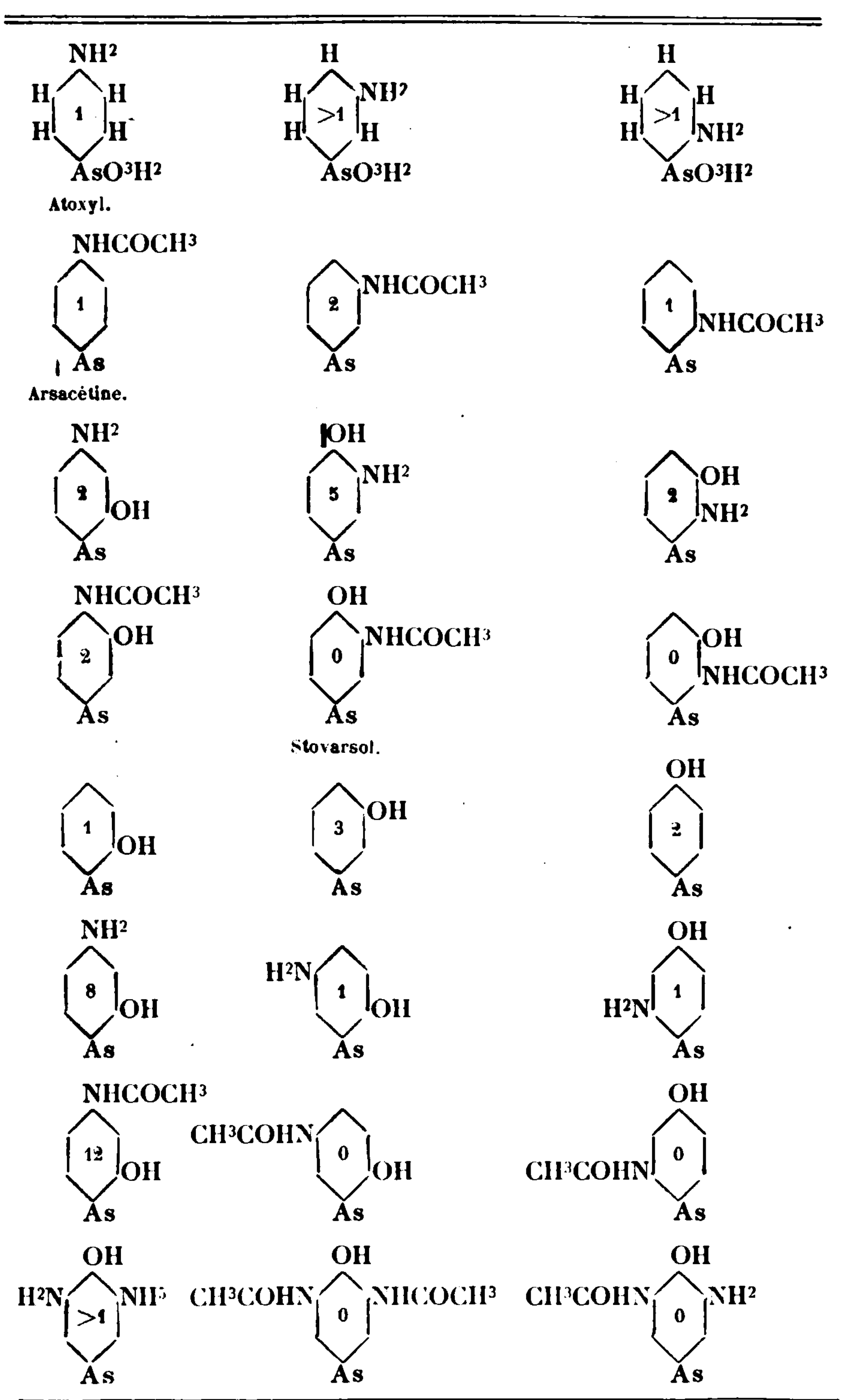
Les chiffres placés au milieu des formules représentent l'écart entre la dose tolérée et la dose curative. Le chiffre 1, par exemple, signifie que pour guérir une souris naganée il faut lui injecter une quantité de médicament égale à la dose tolérée ; le chiffre 8, que la dose curative est huit fois moindre que la dose tolérée, etc.

Le point qui mérite tout particulièrement d'attirer l'attention est le suivant : l'acétylation de la fonction aminée a pour effet une diminution de l'action toxique mais aussi de l'action curative, sauf quand cette fonction aminée est en position para, car, dans ce dernier cas, l'indice chimiothérapeutique est plutôt augmenté par l'acétylation.

Vous remarquerez que trois de ces chiffres sont particulièrement élevés : ce sont ceux qui représentent le coefficient chimiothérapeutique (pour la souris) des acides *p-amino-o-oxyphénylarsinique*, *m-amino-p-oxyphénylarsinique* et *acétyl-p-amino-o-oxyphénylarsinique*. Aussi ces substances ont-elles été envoyées par nous en Afrique et remises entre les mains du D[r] Blanchard, grand spécialiste des maladies à trypanosomes. Les deux derniers sont en cours d'étude, mais nous avons déjà reçu les renseignements sur le 189 ou acide *p*-amino-*m*-oxyphénylarsinique ; ils ne sont pas favorables, ce médicament agit plutôt moins bien que l'atoxyl malgré son coefficient

(1) Une nouvelle substance arsenicale l' « Albert 102 » vient d'être l'objet d'une communication très intéressante. La constitution de l'Albert n'est pas donnée; il s'agit, paraît-il, de la combinaison d'une cétone arsenicale avec une hydrazine. L'arséno et l'acide correspondant à cette combinaison ont été essayés; l'arséno en injection sur la syphilis et les trypanosomiases, l'acide par voie buccale également dans ces deux affections. Ces deux produits sont très actifs; l'acide est même plus actif que l'arséno sur les trypanosomiases car l'indice C/T atteint 20 avec l'acide alors qu'il est de 4 pour l'arséno : confirmation éclatante de la justesse de nos vues et de l'intérêt puissant qu'offre l'étude de ces acides.

TABLEAU IV.


NH2
H
H
1
H
H
AsO3H2
Atoxyl.
H
H
NH2
>1
H
H
AsO3H2
H
H
H
>1
H
NH2
AsO3H2
NHCOCH3
1
As
Arsacétine.
2
NHCOCH3
As
1
NHCOCH3
As
NH2
2
OH
As
OH
NH2
5
As
OH
2
NH2
As
NHCOCH3
OH
2
As
OH
NHCOCH3
0
As
Stovarsol.
OH
0
NHCOCH3
As
1
OH
As
3
OH
As
OH
2
As
NH2
8
OH
As
H2N
1
OH
As
OH
H2N
1
As
NHCOCH3
12
OH
As
CH3COHN
0
OH
As
OH
CH3COHN
0
As
OH
H2N
>1
NH2
As
OH
CH3COHN
0
NHCOCH3
As
OH
CH3COHN
0
NH2
As

chimiothérapeutique élevé quand on l'évalue chez les souris (1). C'est que les grands mammifères et l'homme ne se comportent pas comme les souris, et si l'on veut admettre, — parce qu'il faut tout de même faire une sélection, — qu'un médicament sans action sur ces dernières n'agira pas non plus sur l'homme, ou ne doit tirer des essais de laboratoire aucune conclusion *quantitative*.

Et la nécessité apparaît de plus en plus d'organiser désormais la chimiothérapie sur des bases financières puissantes que peu de laboratoires d'Etat et d'Instituts pourront posséder s'ils ne reçoivent pas des dons très importants. Il est naturel, par conséquent, de voir un glissement vers les grands laboratoires industriels.

Dans tous les cas, comment faire un choix maintenant parmi les centaines de substances préparées dans nos laboratoires, puisque les essais sur les animaux ne donnent que des résultats tout à fait imparfaits? Il faut envoyer les produits dans les centres d'élevage, dans les pays où règnent les trypanosomiases, et attendre pendant des mois des résultats le plus souvent négatifs ou incertains. Et puis, il ne s'agit plus de préparer quelques grammes, mais quelques kilogrammes de toutes les substances : cela ne peut se faire sans l'appui de l'industrie. Je suis persuadé que les recherches sur le 205 ont coûté plus de deux millions de francs. Il est certain qu'aucun institut officiel, fût-il l'Institut Rockfeller, n'aurait pu mener à bien un travail aussi considérable : il aurait peut-être trouvé l'argent mais ni les chimistes, ni les matières premières, ni surtout, cette espèce d'ardeur communicative et d'enthousiasme persistant, qui caractérise, — il faut bien le reconnaître, — les principaux groupements industriels allemands et les pousse vers les grandes entreprises.

Antimoine. — Une autre série de substances douées d'une activité toute particulière sur les trypanosomiases est celle des dérivés de l'*antimoine*. Il s'agit ici de corps d'une efficacité rapide, susceptibles de débarrasser un organisme infecté en deux ou trois heures, mais malheureusement aussi de substances toxiques, difficilement maniables.

C'est surtout à Plimmer et Thomson, à Mesnil et Brimont, que sont dues les recherches sur l'antimoine; elles ont porté principalement sur l'*émétique de soude*. L'emploi de l'émétique d'aniline, tenté par Laveran, ne semble pas offrir des avantages particuliers. Plus tard Rowntree et Abel ont recommandé des dérivés du thioglycolate d'antimoine, et plus précisément le triamide de l'acide antimoinethioglycolique et l'antimoinethioglycolate de sodium. Ces substances sont moins irritantes que les émétiques, et, après un long silence, on commence à en reparler. L'antimoine est si voisin de l'arsenic au point de vue chimique qu'on a naturellement essayé de faire des dérivés dans le genre de l'atoxyl. Un très grand nombre de recherches ont été entreprises dans ce domaine, fort remarquables si on les considère du point de vue chimique.

Parmi toutes les substances préparées, une seule a trouvé un

(1) Ce médicament et surtout son dérivé acétylé agissent par contre dans le traitement de la syphilis.

emploi : c'est le dérivé antimonié correspondant à l'arsacétine, l'acétylaminophénylstibinate de sodium ou stibacétine ou *stibényl*.

Tout récemment, on a parlé d'une nouvelle substance antimoniée comme étant le plus efficace des trypanocides connus, mais je n'ai que peu de renseignements sur ce produit. Ce serait un complexe où l'antimoine est fixé d'une part à l'acide tartrique, d'autre part à une molécule aromatique. Il porte le numéro 661 et est étudié par Uhlenhuth.

L'antimoine prend une place prépondérante dans le traitement de certaines maladies voisines des trypanosomiases : les leishmanioses (Kala-azar) et aussi de la lèpre, des schysostosomiases, des filariozes, etc...

Spirilloses et spirochétoses. — J'arrive maintenant au traitement des spirilloses et spirochétoses. Je serai ici beaucoup plus bref car ce domaine est beaucoup mieux connu.

Les trois grandes séries de médicaments employés pour le traitement de la syphilis sont : les dérivés du mercure, de l'arsenic et du bismuth. Je ne vous parlerai que des deux dernières, et encore je laisserai de côté ce qui touche à l'arsénobenzol car tout a été dit sur ce chapitre.

Bismuth. — La médication bismuthique qui prend une place de plus en plus grande dans le traitement de la syphilis, est due aux mémorables recherches de Santon sur la spirillose des poules et de Sazerac et Levaditi sur la syphilis. Elle a été mise au point dans les services hospitaliers du Dr Louis Fournier. On doit considérer l'introduction du bismuth dans la thérapeutique comme une des plus grandes découvertes qui aient été faites dans la lutte entreprise contre la syphilis.

Le nombre des substances bismuthiques spécialisées est déjà considérable; il ne s'agit pas, à proprement parler, de corps nouveaux sauf un ou deux, mais seulement de formes pharmaceutiques nouvelles. On emploie surtout le tartrate double de bismuth et de sodium (ou de potassium), sous le nom de *trépol* qui a été la première forme utilisée par Levaditi, Sazerac et Fournier, soit en suspension huileuse, soit plus tard en solution aqueuse. Mais il y a une tendance maintenant à faire des dépôts de précipités bismuthiques, soit d'oxyde de bismuth (néotrépol), soit de bismuth métallique, soit enfin d'iodobismuthate de quinine : *quinby*, *rubyl*, etc.

De véritables dérivés organiques dans lesquels le bismuth est intimement lié à la molécule organique sont connus, mais leur action thérapeutique est nulle. Tout est encore à faire dans cette voie. Je dois cependant signaler des complexes organiques très curieux obtenus par Levaditi et Nicolau et désignés par eux sous le nom de *bismoxyl*; on les prépare en chauffant dans certaines conditions un mélange de foie et de trépol. Ils contiennent le bismuth sous une forme particulièrement active et on peut très bien admettre que c'est justement sous cette forme qu'agit le bismuth injecté.

Stovarsol. — Un autre progrès a été réalisé dans la lutte contre l'extension de la syphilis par l'introduction du *stovarsol*. Ce médi-

cament est le dérivé acétylé du 189 ou acide aminophénolarsinique. C'est, par conséquent, un très proche parent du 606 puisque, par réduction, il fournirait le diacétylarsénobenzol.

Le stovarsol avait déjà été préparé dans le laboratoire d'Erlich, mais, — pour des raisons que j'ai déjà exposées, — son emploi n'avait jamais été envisagé. C'est à la suite du long travail sur les acides arsiniques, dont je vous ai parlé tout à l'heure, qu'il a été choisi parmi une centaine d'autres acides à cause de tout un ensemble de qualités moyennes (1). Ce qui fait le grand intérêt du stovarsol c'est qu'il agit par la voie buccale. Cette propriété remarquable. découverte par M. Levaditi et mon collaborateur A. Navarro-Martin, appliquée cliniquement par Fournier et Schwartz, ouvre à la thérapeutique des spirilloses une voie nouvelle dont on ne peut encore mesurer l'importance mais dans laquelle déjà bien des recherches sont engagées.

Le stovarsol est non seulement un remède efficace contre la syphilis déclarée et peut, dans bien des cas, servir d'adjuvant à une médication par le bismuth, mais encore il empêche l'éclosion de cette maladie quand il est pris à doses suffisantes ($0^{gr},75$) pendant 3 à 4 jours) le plus près possible du moment de la contamination. C'est encore à Levaditi que nous devons la connaissance de cette propriété qu'il avait en vain cherchée parmi les dérivés du bismuth. Un nombre déjà important de faits ont été accumulés et, sauf dans certains cas d'arsénorésistance (c'est-à-dire quand on a affaire à des spirochètes ayant résisté au traitement arsenical) on n'a pas signalé d'insuccès.

Une communication toute récente de Sézary fait espérer une action réelle du stovarsol sur la syphilis tertiaire. Je dois ajouter qu'on a attribué une action analogue à la tryparsamide.

Dysenterie ambienne. — Comme il arrive souvent quand un médicament commence à avoir un certain emploi, on lui en trouve d'autres auxquels on n'avait pas songé tout d'abord. C'est ainsi que le Dr Marchoux a eu l'idée d'essayer le stovarsol dans le traitement des amibiases intestinales (2). Ici le succès a été tout à fait remarquable et on peut considérer le stovarsol comme le véritable spécifique de ces amibiases au même titre que l'émétine. Il agit même dans les cas où toutes les autres médications ont échoué. Comme son usage ne s'accompagne d'aucun inconvénient, qu'il peut être poursuivi en dehors de l'intervention constante du médecin, on peut affirmer qu'il rendra les plus grands services dans le traitement d'une des plus redoutables maladies des pays chauds.

Tout récemment, MM. Valenti et Tomasselli ont signalé quelques cas de malaria rebelles à la quinine où le stovarsol a agi d'une manière remarquable.

(1) Comme on le voit sur le tableau n° IV, il n'agit pas sur les trypanosomes.

(2) L'emploi de l'émétine dans le traitement de la dysenterie est déjà ancien et tellement connu que je n'en parle pas ici.

M. Ravaut avait déjà préconisé les arsénoïques (narsénol par voie buccale pour le traitement des amibiases.

Un dérivé immédiat de l'acide acétylaminooxyphénylarsinique, en fait son sel de diéthylamine, connu sous le nom d'*acétylarsan*, est exclusivement employé en injections.

Enfin l'amide formique de l'acide oxyaminophénylarsinique, décrit par nous dans notre long Mémoire de l'Institut Pasteur de juin 1923 et que nous n'avions pas osé recommander à cause de son action sur le système nerveux des souris, a été préconisé, à la suite des publications sur le stovarsol et sur le 189, d'une part, par M. Clément Simon dans le traitement de la syphilis, d'autre part, par M. Flandin pour le traitement des amibiases : on le désigne sous le nom de *tréparsol*.

Du reste, le nombre des amides de l'acide oxyphénylarsinique qu'il est possible de préparer est aussi grand naturellement que celui des acides organiques; nous en avons nous-mêmes étudié une dizaine. Avec l'activité qui règne dans les *milieux* pharmaceutiques (les innombrables spécialités au bismuth en fournissent la preuve) il faut s'attendre à voir surgir de divers côtés des succédanés plus ou moins efficaces du stovarsol dont ce dernier aura, pour ainsi dire, fait le lit. Laissons au temps le soin de choisir le meilleur. Quant à nous, nous ne pouvons que nous réjouir de toute contribution au succès d'un nouveau renfort pour le traitement de plusieurs graves maladies.

Malaria. — J'ai parlé tout à l'heure de la malaria, maladie qui, au premier chef, est justiciable des médicaments chimiques et pour le traitement de laquelle, en somme, la chimiothérapie a été créée il y a plusieurs siècles. J'ajouterai qu'un grand progrès a été réalisé récemment par l'introduction dans la thérapeutique des alcaloïdes totaux du quinquina. Il a été reconnu, en effet, que la cinchonine et la quinidine étaient tout aussi efficaces que la quinine, et que l'association de ces alcaloïdes offrait de grands avantages non seulement comme efficacité, mais comme prix. Mais ce qui est surtout à retenir, c'est que Giemsa, reprenant l'étude, déjà faite autrefois par Grimaux, des dérivés de la cupréine a constaté que l'éthylcupréine était trois fois plus active que la quinine.

Il est fort possible que, dans ces conditions, l'on reprenne la culture du Remijia pedonculata, seule source de cupréine.

J'aurais encore bien des travaux à vous signaler, mais cela m'entraînerait fort loin et j'ai la conviction, qu'étant donné le court laps de temps dont je pouvais disposer, je vous ai dit les choses essentielles. Aller au delà de ce temps serait abuser de votre patience et de votre courtoisie.

BIBLIOGRAPHIE

1° Chimiothérapie des infections bactériennes.

Premiers essais :

Behring. — *Deut. med. Woch.*, 15 sept. 1887.
Chamberland. — *Ann. I. P.*, 1887, p. 153.
Ehrlich et Bechhold. — Dérivés des phénols halogénés, *Z. f. physiol. Chemie*, 1906, p. 182.
Kolle et Wassermann. — *Handbuch für pathogene microorganismus* (I), t. **4**, p. 226.

2° Hydroquinine.

Braun. — *Berl. kl. Woch.*, 1917, p. 885.
Hunt. — *Arch. int. des Pharmacodyn.* et *Ther.*, 1901, t. **12**, p. 497.
Morgenroth et Ginsberg. — *Berl. kl. Woch.*, 1912, n° 46 · 1913, n° 8.
Morgenroth et Tugendreich, *Bioch. Zeit*, 1913, t. **79**, p. 257.

Ethylhydrocupréine (Optoquinine) et homologues (Vuzine), Eucupine, etc.

Braun. — *Berl. kl. Woch.*, 1917, p. 885.
Morgenroth. — *D. M. W.*, 1914, n° 11; *Berl. kl. Woch.*, 1911, p. 1558-1560; *Zeit. f. imm. forsch.*, 1913, t. **18**, p. 145; *Bioch. Zeit.*, 1914, n° 11; *Berl. kl. Woch.*, 1912, t. **46**; 1913, n° 8.

Chinotoxine et Hydroquinotoxine.

Morgenroth et Cohen. — *Zeit. f. imm. forsch.*, 1913, t. **18**, p. 570; *D. M. W.*, 1918; p. 729; *B. kl. W.*, 1917, n° 30.

3° Acridine.

Trypaflavine :

Merck. — *Anilinfarben in der Therapie* (près de 250 p.). (Cette brochure est éditée par la maison Merck, Darmstadt.)

Rivanol :

Morgenroth, Snitzler, etc. — *Kl. Woch.*, t. **2**, n° 35 (contient beaucoup de bibliographie).
Morgenroth. — *Ueber chemotherapeutische Antisepsie* (Rivanol): *D. M. W.*, 1921, n° 44; 1923, n°s 23, 35, 42; 1924, n° 5.

4° Tuberculose et Lèpre.

Boedlke (P. W. R.). — Traitement des affections tuberculeuses (morrhuate de sodium), *Brit. Med. J. Dec.*, 1923, p. 1249.

Culpepper et Ableson. — L'huile de chaulmoogra dans le traitement de la tuberculose, *J. Lab. Clin. Med.*, 1921, t. **6**, p. 415.

Dean et Wrenshall. — Fractionnement de l'huile de chaulmoogra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 2266.

Engel (F.). — Treatment of leprosy with ethyl esters of chaulmoogra oils, *Arch. Schiffs. Trop. Hyg.*, 1922, t. **26**, p. 161:

Harper (P.). — Progress report of the treatment of leprosy by the intravenous injection of chaulmoogra oil, *J. Trop. Med.*, 1922, t. **25**, p. 2.

Henry. — Chaulmoogra oil in Leprosy, *J. Trop. Med. Hyg.*, 1920, t. **23**, p. 249.

Hollmann. — Fatty acids of chaulmoogra oil in the treatment of leprosy and other diseases, *Arch. Derm et Syph.*, 1922, t. **2**. p. 94.

Kolle et Schlossberger. — Chemotherapeutische Versuche bei tuberkulose, *Z. f. Hyg.*, 1923, t. **100**, p. 107; *Bull. I. P.*, déc. 1924, p. 988.

Lissner. — Chaulmoogra oil esters in the treatment of pulmonary tuberculosis, *Am. Rev. Tuberc.*, 1923, t. **7**, p. 257.

Mac Donald et Dean. — Traitement de la lèpre et quelques renseignements sur de nouveaux dérivés de l'huile de chaulmoogra, *Pub. Health Rp.*, 1920, t. **35**, p. 1959; *C. A.*, 1921, t. **15**, p. 121.

Marchoux (E.). — III[e] conférence internationale de la lèpre, juillet 1923, Baillière, Paris, 1924.

Olpp. — Modern treatment of leprosy with chaulmoogra derivatives, *Kl. W.*, 1922, t. **1**, p. 2336.

Perkins. — Ethers éthylique, propylique, butylique et amylique de chaulmoogra, *Philipp. J. Sc.*, mai 1924, p. 621.

Perkins et Cruz. — Etude analytique comparative de diverses huiles du groupe de chaulmoogroa, *Philipp. J. Sc.*, déc. 1923, p. 543.

Read. — Fatty oils of the chaulmoogric acid series, *Pharm. J.*, 1923, t. **111**, p. 412.

Rogers (Sir L.). — Chaulmoogra oil in leprosy and tuberculosis, *Lancet*, 1921, t. **1**, p. 1178; Two years experience of sodium gynocardate and chaulmoogra subcutaueously and intravenously in the treatment of leprosy, *Ind. J. of Med. Reasearch*, t. **5**, p. 1917; *B. I. P.*, mai 1915. p. 333.

Rodrigues et Eubanas (F.). — Traitement de la lèpre par l'antimoine, *Philipp. J. Sc.*, 1923, t. **23**, p. 575.

Rouillard. — Chaulmoogrates et morrhuates de soude, *Presse Méd.*, nov. 1924, p. 929.

Schlossberger. — Emploi de l'huile de chaulmoogra et de ses dérivés dans le traitement de la lèpre, *Z. ang. Chem.*, janv. 1924, p. 4 (voir la bibliographie).

Schobl. — Essais chimiothérapeutiques de l'huile de chaulmoogra et d'autres huiles analogues, *Philipp. J. Sc.*, déc. 1923, p. 533; janv. 1924, p. 23.

SCHOBL et KUSAMA. — Expériences de chimiothérapie exécutées avec l'huile de chaulmoogra et avec des produits analogues. Pouvoir désinfectant des vapeurs d'huiles végétales vis-à-vis des bactéries résistant aux acides, *Philipp. J. Sc.*, avril 1924, p. 413.

STEVENEL. — Essais de traitement de la lèpre par des injections intra-veineuses d'émulsion d'huile de chaulmoogra, *Bull. Soc. Path*, t. **10**, oct. 1917, p. 684; *B. I. P.*, mai 1918, p. 333.

VALENTI. — Pharmacological researches on a new iodized fat : iodized chaulmoogra, *Arch. farm. sper.*, 1922, t. **34**, p. 108.

WALKER et SWEENEY. — Action chimiothérapeutique des acides de la série chaulmoogrique et d'autres acides dans la tuberculose et la lèpre, *I. Infect. Dis.*, 1920, p. 26-238-64.

WARREN. — The chemistry and therapeutic properties of chaulmoogra oil, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 1921, t. **10**, p. 510.

5° MATIÈRES COLORANTES.

Un très grand nombre de matières colorantes ont été essayées; je n'ai parlé que des principales. On trouvera beaucoup de renseignements dans la monographie de Merck (Darmstadt) (*loc. cit.*).

Voir encore :

BAUER. — Colorants ayant une action thérapeutique, *Z. angew. Chem.*, 1924, p. 5.

EHRLICH et SHIGA. — (Trypanroth), *Berl. kl. Woch.*, 28 mars et 4 avril 1904.

HEFFTER. — *Handbuch der experimentellen Pharmakologie*, 1923, (Springer-Berlin); *Die Gruppe der organischen Farbstoffe* (Fühner) Band I, p. 1199.

LAVERAN et MESNIL. — *Trypanosomes et Trypanosomiases* (Masson, Paris).

MARTIN et LASSERRE. — Le Trypanbleu dans le traitement de la piroplasmose canine, *Rev. Vet.*, déc. 1922; *Bull. I. P.*, 1924, p. 638.

NICOLLE et MESNIL. — *Ann. Inst. Past.*, 1906.

WURDACK. — Matières colorantes d'origine végétale, *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1924, p. 307, 399.

YOUNG et HILL. — The treatment of Septicemia and local infections by intraveuous injections of Mercurochrome-220 soluble ol Gentian violet, *J. Amer. Med. Ass.*, Mars 1924, p. 669.

6° ARSENIC.

a) Ouvrages spéciaux contenant une importante bibliographie :

BERTHEIM. — *Handbuch der organischen Arsenverbindungen* 1913 (Verlag v. F. Enke, Stuttgart).

EHRLICH et HATA. — *Experimentelle Chemotherapie der Spirillose* 1910 (Springer, Berlin).

KALBERLAH. — Albert 102, 1924, *Kl. W.*, n° 48, p. 2185.

MORGAN. — *Organic Compounds of Arsenic and Antimony*, 1918, (Longmans, Green et Co, London.

NIERENSTEIN. — *Arsenverbindungen* (Springer, Berlin).

RAIZISS et GAVRON. — *Organic arsenical compounds*, 1923 (The Chemical Catalog Co., New-York).

b) Pour tout ce qui concerne spécialement les acides phénylarsiniques on trouvera une bibliographie assez complète dans :

FOURNEAU (E.), NAVARRO-MARTIN, M. et Mme TRÉFOUEL. — Les dérivés de l'acide phénylarsinique dans le traitement des trypanosomiases et des spirilloses expérimentales Relation entre l'action thérapeutique des acides arsiniques et leur constitution, *Ann. I. P.*, juin 1923, p. 551.

c) Maladie du sommeil. — Consulter principalement le Bulletin de la Société de Pathologie Exotique, Les Annales et le Bulletin de l'Institut Pasteur et les Archiv. für Schiffs. und Tropen-Hygiene Pathologie und therapie exotischer krankheiten.

Voici les quelques mémoires particulièrement importants :

BLANCHARD et LAIGRET. — Sur quelques cas de guérison de la trypanosomiase humaine à la 2e période, *B. Sté Path. Ex.*, mai 1924, p. 368; résultats éloignés du traitement de la maladie du sommeil par les fortes doses d'atoxyl (traitement curatif et atoxylisation prophylactique), *Ann. I. P.*, juin 1924, p. 460; sur la prophylaxie de la maladie du sommeil, *B. Sté Path. Ex.*, 11 juin 1924, p. 485.

CLAPIER, BOYÉ, GUILLET, OUZILLEAU, etc. — Prophylaxie de la maladie du sommeil, *B. Sté Path. Ex.*, 11 juin 1924, p. 424.

DERVISH et LAIGRET. — (Voir à 205 Bayer).

FOURNEAU (E.). — Sur l'atoxyl, *J. Ph. et Chim.*, 1er juin 1907.

LEFROU. — Essais de traitement de la maladie du sommeil à la 2e période. Les principes directeurs. Résultats de leur application, *Ann. I. P.*, 1923, p. 291.

LEFROU et OUZILLEAU. — Etude du liquide céphalo-rachidien considéré dans ses rapports avec l'évolution et le traitement de la maladie du sommeil, *Ann. I. P.*, déc. 1922.

LETONTURIER, MARQUEISSAC (DE), et JAMOT. — La prophylaxie de la maladie du sommeil au Cameroun dans les secteurs du Haut Nyong et de Doumé, *Ann. I. P.*, déc. 1924, p. 1053.

OUZILLEAU et LEFROU. — Le traitement de la maladie du sommeil par l'atoxyl, sa réglementation, *Ann. I. P.*, mars 1923, p. 275.

SERGENT, DONATIEN, PLANTUREUX et DEGUILLAUME. — Notes sur les trypanosomiases, *B. Sté Path. Ex.*, fév. 1924, p. 130.

VASSAL. — Etudes sur la maladie du sommeil, *B. Sté Path. Ex.*, mars 1924, p. 234.

d) Tryparsamide. — Ce traitement a été préconisé dans le traitement des formes nerveuses de la syphilis et de la maladie du sommeil et déjà un grand nombre de publications ont été faites sur cette substance. Nous signalons les principales :

BRANDEN (VAN DEN) et HOOF (VAN). — Résultats de l'observation de malades trypanosomés traités au Tryparsamide, *B. Soc. Path. Ex.*, oct. 1923, p. 606.

CHESTERMAN (C. C.). — Tryparsamide in sleeping sickness. A Study of 10 cases with special reference to the cerebrospinal fluid, *Trans. R. Soc. Trop. Med. et Hyg.*, 1923, p. 394.

LEFROU et OUZILLEAU. — Essai du tryparsamide dans le traitement de la maladie du sommeil, *Bull. Soc. Path. Ex.*, 1922, p. 802.

LETONTURIER, MARQUEISSAC (DE) et JAMOT. — Essai de la tryparsamide dans la trypanosomiase humaine à virus gambiense, *Bull. Soc. Path. Ex.*, oct. 1924, p. 692.

LORENZ, LOEVENHART, BLEKWENN et HODGES. — The Therapeutic use of tryparsamid in neuro syphilis, *J. Amer. Assoc.*, mai 1923, p. 1497.

MOORE, ROBINSON et KEIDEL. — Tryparsamide in the treatment of syphilis, *J. Amer. Med. Assoc.*, nº 7, fév. 1924, p. 528.

PEARCE (L.). — Treatment of human trypanosomiasis with tryparsamide, *J. Expt. Med.*. 1921, t. **34**, p. 1-104, suppl. 1.

PEARCE (L.) et BROWN (W. H.). — Chemotherapy of trypanosome and spirochaete infections, *J. Expt. Med.*, 1919, t. **30**, nº 5, p. 417-437-455-483; Toxicological action of ureides of *n*-phénylglycine-*p*-arsonic acid with special reference to the *b*-methylureide, *J. Pharmacol.* (Proc.)., 1920, t. **15**, p. 248; Therapeutic action of ureides of *n*-phéuylglycine-*p*-arsonic acid in trypanosome and spirochete infections. *J. Pharmacol.* (Proc.), 1920, t. **15**, p. 242; Therapeutic action of tryparsamide upon experimental inf. by Tr. rhodensiense. *J. Expt. Med.*, 1921, t. **33**, p. 193; Treatment of human trypanos, with tryparsamide; *J. Pharmacol.* (Proc.), 1922, t. **19**, p. 257; tryparsamide, its action and use, *J. Amer. med. Assoc.*, 5 janv. 1924, p. 5.

SMILIE (W. G.). — The treatment of mal de caderas with tryparsamide, *J. Amer. Med. Assoc.*, sept. 1923.

Voir encore :

CHEINISSE (L.). — Deux nouveaux médicaments trypanocides, *Presse Méd.*, 1923, t. **31**, p. 81; la tryparsamide dans le traitement de la syphilis. *Presse Méd.*, 5 avril 1924, p. 303; la tryparsamide dans le traitement de la neurosyphilis, *Presse Méd.*, 8 novembre 1924, p. 885.

CLAUDE (H.) et TARGOWLA. — Note sur le traitement de la syphilis nerveuse par la tryparsamide, *C. R. Soc. biol.*, nº 26, 1924, p. 527.

GUILLAIN et GIROT. — Etude thérapeutique sur la tryparsamide de l'Inst. Rockfeller de New-York, *Bull. Ac. Méd.*, nº 28, 1924, p. 850.

7º ANTIMOINE.

On trouvera une bibliographie très complète dans :

SCHMIDT (Dr Hans). — *Arch. f. Sch. et Trop.-Hyg.*, *Beihefte*, 1922, t. **1**, p. 1-68.

Voir encore :

BRACHMACHARI (U. N.). — Ueber Stibamine in Kalaazar, *Calcutta Med. J.*, novembre 1923, p. 481.

Branden (**Van den**) et **Van Hoof**. — Le stibényl dans la trypanosomiase humaine, *Ann. Soc. belge Méd. Trop.*, 1922, t. **2**, p. 37.
Dentu (R. **Le**). — Le traitement du ver de Guinée par les injections intraveineuses d'émétique, *Bull. Soc. O-afric.*, juin 1923; *Bull. Soc. Path. exot.*, t. **16**, p. 564.
Tournier (E.). — Traitement du ver de Guinée par les sels d'antimoine, *Bull. Soc. Path. ex.*, 1922, t. **15**, p. 809.

8° **Bismuth**.

Levaditi. — *Le bismuth dans le traitement de la syphilis* (Masson, 1924), (Bibliographie de la question).
Merck. — *Wismuth Verbindungen* (Bibliographie très complète qui vient d'être éditée par Merck-Darmstadt).

9° **Stovarsol**.

Dysenterie, *syphylis*, *pian*, etc... :

Poulenc frères (Et.). — Deux ans d'expérimentation et d'études cliniques sur le stovarsol (86, rue Vieille-du-Temple, Paris, 1924). Brochure contenant une bibliographie très complète.

Malaria :

Valenti et **Tomasselli**. — Le stovarsol dans le traitement du paludisme, *Il. Policlino*, n° 26, p. 1159.

Paralysie générale (tabes) :

Sézary et **Barbé**, *Bull. et Mém. Soc. Méd. Hop.*, n° 33, novembre 1924, p. 1524.

Tréparsol :

Flandin. — *Bull. Méd.*, n° 51, 1924, p. 1386.
Simon. — *Bull. Sté Fr. Derm. et Syph.*, séance 8 novembre 1923; *Presse Méd.*, 1923, p. 978.
Simon, **Hauderoy**, **Seguin**. — *Bull. Sté Fr. Derm. et Syph.*, n° 5, mai 1924; *Bull. Méd.*, 1924. p. 937; *Presse Méd.*, n° 50, 1924, p. 544.
Simon, **Ravaut**, **Emery**, **Fernet**. — *Bull. Sté Fr. Derm. et Syph.*, séances des 8 et 13 novembre 1924; *Presse Méd.*, n° 94, 1924, p. 933.

10° **Émétine** (*dysenterie*).

Pyman et **Wenyon**. — Action de certains dérivés de l'émétine, *J. of infect. deseaces*, 1913, t. **10**, p. 162.
Rogers (Sir L.). — *Brit. Méd. J.*, 1912, p. 1424.
Walters. — *J. Trop. Med. et Hyg.*, 1912, t. **15**, p. 313; *J. Exp. Th. et Pharm.*, 1917, t. **10**, p. 341.
Walters et **Koch**. — *J. Exp. Th. et Pharm.*, 1917, p. 73, 185, 341 et 364.
Wedder. — *Military Surgeon*, 1911, t. **29**, p. 318.

11° Quinine (*malaria*) :

Giemsa et Werner. — *Arch. f. Schiff. et Trop.*, 1914, t. **18**, p. 12.
Heffter. — *Handbuch der experimentellen Pharmacology* (Springer-Berlin). On trouvera dans cet ouvrage une bibliographie importante de la quinine. Voir en particulier Vol. II (cahier 1), p. 23 à 102.
Marchoux. — *Bull. Soc. Path. Ex.*, t. **12**, p. 307.
Société des Nations (Rapport de Giemsa). — La question de la quinine ainsi que celle de la malaria ont fait l'objet de nombreux rapports émanant de la Société des Nations. Il est sans doute facile de se procurer ces rapports.

12° **205** Bayer.

Voir bibliographie assez complète dans :

Fourneau (E.), M. et Mme Tréfouel, Vallée. — *Ann. Inst. Past.*, 1924, t. **38**, p. 81.

Voir encore :

Balozet, Lavier et Velu. — Traitement d'un cheval douriné, *Ann. Paras. hum. et comp.*, 1923, t. **1**, p. 70; *Bull. I. P.*, 1924, p. 538.
Brumpt (E.). — Mode d'action du 205 Bayer sur les infections mortelles dues au Tr. inopinatum chez la grenouille verte (Rana Esculenta), *Ann. Paras. hum. et comp.*, 1er août 1923, p. 252; *Bull. I. P.*, 1924, p. 512.
Collier (W. A.). — Untersuchungen über die Festigung von Tsetsetrypanosomen gegen Bayer 205 und Arsenikalien, *Arbeit. aus d. Staatsinst. f. exp. thér.*, etc., Heft 17, 1924.
Dervish et Laigret. — Contribution à l'étude des modes de disparition des trypanosomes des souris sous l'action de divers médicaments actifs : émétique, 205 Bayer, 189.
Dios. — Essais de traitement du Mal de Caderas par le 205 Bayer.
Duncan et Manson-Baur. — The action of B. 205 on the tissues in fatal cases of kala-azar in trypanosomiasis, *Trans. R. Soc. Trop. Méd. et Hyg.*, t. **17**, p. 392; *Bull. I. P.*, 1924, p. 544; *C. R. Soc. biol.*, n° 30, 1924, p. 1032.
Herzog et Lavier. — Traitement d'un cas de debab du dromadaire par le 205 Bayer, *Ann. Paras. hum. et comp.*, 1923, t. **1**, p. 73; *Bull. I. P.*. 1924, p. 538.
Heymann. — Sur des combinaisons actives, du point de vue chimiothérapeutique, en particulier sur le 205 Bayer, *Zeit. f. angew. Chem.*, 1924, t. **37**, p. 585; *Pharm. Monatsh*, 1924, t. **5**, p. 139.
Ilovaisky et Zeiss. — Action du 205 Bayer sur la trypanosomiase du chameau, *Arch. Schiffs-Trop. Hyg.*, 1924, t. **28**, p. 7.
Ishimori. — Sur l'influence des alcalis et des acides sur la toxicité et l'action thérapeutique de diverses substances chimiques, *Zeit. f. Hyg. et Infektionskr.*, mai 1924, p. 323.

Kleine. — On a recent expedition to Africa to investigate the action of 205 Bayer in trypanosomiasis, *Trans. R. Soc. Trop. Méd. et Hyg.*, 1924, t. **18**, p. 445: *Bull. I. P.*, 1924, p. 535; Action du 205 Bayer sur les trypanosomiases, *Lancet*, 1924, t. **1**, p. 384.

Kolle (W.). — Ueber den chemotherapeutischen Wirkungsvorgang und die Arzneifestigkeit bei Bayer 205 und anderen chemischen Stoffen, *Arbeit. aus d. Staatsinst. f. exp. ther.*, etc., Heft 17, 1924.

Lavier et Velu. — Traitement des trypanosomes à Tr. Marocanum par le 205 B., *Ann. Paras. hum. et comp.*, 1923. t. **1**, p. 71; *Bull. I. P.*, 1924, p. 538.

Leupold (Fr.). — Wewinnung und Eigenschaften von Bayer 205 festen Trypanosomenstämmen, *Arbeit. aus d. Staatsinst. f. exp. ther.*, etc., Heft 17, 1924).

Low. — A second series of cases of human trypanosomiasis treated by Bayer 205, *Trans. Roy. Soc. Trop. Méd. et Hyg.*, 1923, t. **16**, p. 464; *Bull. I. P.*, 1924, p. 540.

Mesnil, Blanchard, Lefrou. — Le 205 et infections à Tr. gambiense, *Bull. Soc. Path. Ex.*, 1923, t. **16**, p. 780.

Morgenroth et Freund. — Ueber die Wirkungsweise von 205 Bayer bei der experimenteilen Trypanosomeninfektion der Maus, *Kl. W.*, 3e année, n° 2, 1924, p. 53; *Bull. I. P.*, 1924, p. 542.

Rodenwaldt. — Traitement du surra du cheval des Indes Néerlandaises par le 205 Bayer, *D. tier. W.*, 22 septembre 1923; *Bull. I. P.*, 1924, p. 539.

Schmidt (E.) et M. de Oliveira. — Le Mal de Caderas et son traitement par le 205 B., *Arch. Sch. Trop. Hyg.*, 1924, t. **28**, p. 92.

Sei (S.). — Action prophylactique du 205 Bayer, *Arch. f. Sch. et Trop. Hyg.*, n° 10, t. **27**, p. 384; *Kl. W.*, n° 30, 1924, p. 1375.

Steppuhn (O.) et Brychonenko. — Action du 205 Bayer sur la coagulation du sang *in vivo* et *in vitro*, *Biochem. Zeit.*, 1923, t. **140**, p. 1-2.

Yorke (W.). — The traitement of kala-azar by 205 Bayer, *British Med. J.*, mars 1923, p. 370; *Bull. I. P.*, 1924, p. 543.

LA CINQUIÈME CONFÉRENCE DE L'UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Par M. A. BÉHAL

La cinquième Conférence internationale de la Chimie a eu lieu à Copenhague, du 26 juin au 1er juillet, sous la présidence de Sir William Pope, F. R. S., professeur de Chimie à l'Université de Cambridge, président de l'*Union internationale de la Chimie pure et appliquée*.

Cette Conférence comportait, comme les années précédentes, les réunions du Conseil, de l'Assemblée générale et de diverses Commissions de l'Union internationale.

Au lendemain d'une très brillante réception des délégués par la Municipalité à l'Hôtel de Ville, le Conseil de l'Union se réunit pour statuer sur les nouvelles demandes d'adhésion et préparer les travaux de l'Assemblée générale.

L'Afrique du Sud, le Chili et l'Esthonie, dont le gouvernement avait fait parvenir l'adhésion au Conseil international de Recherches et à l'Union internationale de la Chimie, furent admis à l'unanimité.

L'Assemblée générale qui suivit approuva le rapport du Président, Sir William Pope, sur la gestion du Conseil, ainsi que le rapport du commissaire financier, M. Jean Voisin, sur les comptes de l'exercice clos et le projet de budget de l'année en cours. Elle procéda ensuite à la répartition du travail entre les Commissions de la Conférence.

Les délégations étaient ainsi composées :

ARGENTINE :

M. Alberto SAUBIDET, président du Bureau International de Chimie analytique.

BELGIQUE :

MM. M. HUYBRECHTS, professeur à l'Université de Liége; J. TIMMERMANS, professeur agrégé à l'Université de Bruxelles; F. SWARTS, membre de l'Académie Royale de Belgique, professeur à l'Université de Gand, président du *Comité National belge de Chimie*.

DANEMARK :

MM. H. BAGGESGAARD-RASMUSSEN, professeur de Chimie à den pharmaceutiske Laereanstalt, Copenhague; Paul BERGSOE, ingénieur-chimiste, directeur, 27, Paul Bergsoe Metalvaerk Bulowsvej, Copenhague; Einar BIILMANN, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague; Niels BJERRUM, professeur de Chimie à den Kgl. Veterinaer et Landbohojskole, Copenhague; J.-N. BRONSTED, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague; H.-P. BONDÉI, ingénieur-chimiste, Copenhague; N.-S. BORCH, ingénieur-chimiste, Copenhague; Harald CHRISTENSEN, docteur ès sciences, chef de laboratoire de Statens Planteavls-laboratorium, Lyngby; J.-A. CHRISTIANSEN, docteur ès sciences, Copenhague; R. DONS, chef de Laboratoire, R. Dons' analytisk-kemiske Laboratorium, Copenhague; L.-S. FRIDERICIA, professeur d'Hygiène, agrégé à la Faculté de Médecine de Copenhague; M.-C. HOLST, ingénieur-chimiste, directeur, Aarhus Oliefabrik, Marselisvej, Aarhus; Cari IACOBSEN, professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal de Copenhague; Gunner JOERGENSEN, chef de Laboratoire, Steins analytisk-kemiske Laboratorium, Copenhague; C.-J. H. MADSEN, ingénieur-chimiste des usines à gaz, à Copenhague; C.-A. MOLLER, ingénieur-chimiste, Copenhague; K. MADSEN, ingénieur-chimiste, Teknologisk Institut, 3, G. A. Hagemanusgade, Copenhague; Orla JENSEN, professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal de Copenhague; Julius PETERSEN, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague; E. PONTAPPIDAN, ingénieur-chimiste, Copenhague; P.-E. RAASCHOU, professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal de Copenhague; C.-V. SCHOU, ingénieur-chimiste, Budde, Schou et C[ie], et Kjobenhavns Patent Bureau, ingénieurs-conseils, Copenhague; S. P. L. SŒRENSEN, professeur, docteur ès sciences, Laboratoire de Carlsberg, Copenhague-Valby; M[lle] THAULOW, ingénieur-chimiste; MM. Kai WARMING, ingénieur-chimiste, Dansk Svovlsyre-og Superphosphat fabrik, Copenhague; M.-Chr. WINTHER, professeur de Chimie à l'Institut Polytechnique Royal, Copenhague.

ESPAGNE :

MM. A. DEL CAMPO, professeur à l'Université de Madrid; E. MOLES, secrétaire de la *Fédération Espagnole des Sociétés de Chimie*, professeur à l'Université de Madrid.

ESTHONIE :

MM. E. JACKSON, professeur à l'Ecole Polytechnique de Tallinn, président de la *Société des Chimistes Esthoniens*; P. KOGERMAN, professeur agrégé à l'Université de Tartu.

ETATS-UNIS :

MM. Wilder-D. BANCROFT, professor of Physical Chemistry, Cornell University, Ithaca; William A. NOYES, professor of Chemistry, University of Illinois, Urbana; Atherton SEIDELL, Hygienic

Laboratory, U. S. Public Health Service, Washington; Walter T. Taggart, professor of Chemistry, University of Pensylvania, Philadelphia; J. Enrique Zanetti, chairman of the Division of Chemistry and Chemical Technology, National Research, Council, Washington.

France :

MM. A. Béhal, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, président de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France;* G. Bertrand, membre de l'Institut, chef de Service à l'Institut Pasteur, professeur à la Sorbonne; Marc Bridel, secrétaire général de la *Société de Chimie biologique*, chef de Service à l'Hôpital Lariboisière; M. Delépine, professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris; Maurice Deschiens, ingénieur-chimiste; Jean Gérard, secrétaire général de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France*, secrétaire général de la *Société de Chimie Industrielle;* A. Granger, professeur à l'Ecole de Céramique de Sèvres; A. Kling, directeur du Laboratoire Municipal de la Ville de Paris; L. Lindet, membre de l'Institut et de l'Académie d'Agriculture, professeur à l'Institut Agronomique; Ch. Lormand, auditeur au Conseil Supérieur d'Hygiène de France; Ch. Marie, secrétaire général de la *Société de Chimie Physique*, maître de Conférences à l'Institut de Chimie appliquée; R. Marquis, rédacteur en chef du *Bulletin de la Société Chimique de France*, maître de Conférences à l'Institut de Chimie appliquée; C. Matignon, professeur au Collège de France, vice-président de la *Société de Chimie Industrielle*, rédacteur en chef de *Chimie et Industrie;* Ch. Moureu, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine, professeur au Collège de France, président de la *Société Chimique de France*, président du *Comité National de Chimie;* Ch. Ziegler, membre du conseil de la *Société de Chimie Industrielle.*

Grande-Bretagne :

MM. J.-C. Drummond, prolessor, Institute of Physiology, University College, London; C.-S. Gibson; A. Harden, F. R. S., professor, Sunnyholme, Bourne Ends, Bucks; S. Miall, Dr, Secretary of the *British Federal Council for pure and applied Chemistry;* Sir J.-W. Pope, F. R. S., professor of Chemistry, président de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*, The Chemical Laboratory, The University, Cambridge.

Italie :

Mme Marussia Bakunin, professeur à l'Ecole Supérieure Polytechnique de Naples; MM. Luigi Cantimorri. ingénieur-chimiste; Emilio Crespi, docteur ès sciences; Francesco Giordani, professeur à l'Ecole Supérieure Polytechnique de Naples; Raffaelo Nasini, membre de la R. Accademia dei Lincei, professeur à l'Université de Pise, président de l'*Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata;* G.-A. Nasini, docteur ès sciences, assistant à l'Ecole

Supérieure de Chimie Industrielle de Bologne; Nicola PARRAVANO, directeur de l'Institut chimique, professeur à l'Université de Rome; Luigi ROLLA, professeur à l'Institut d'Etudes Supérieures de Florence; Oscar SCARPA, professeur à l'Ecole Polytechnique de Turin.

JAPON :

M. Riko MAJIMA, professeur de Chimie organique à l'Université de Tohoku.

NORVÈGE :

MM. Eyvind BOEDTKER, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Christiana; S. SCHMIDT-NIELSEN, professeur à l'Ecole Technique Supérieure de Norvège.

PAYS-BAS :

MM. Alingh PRINS, vice-président du Octrooiraad, à La Haye; Ernst COHEN, membre de l'Académie Royale d'Amsterdam, professeur à l'Université d'Utrecht; F. DONKER-DUYVIS, ingénieur-chimiste; Cl.-G. DRIESSEN, ingénieur-chimiste; A.-F. HOLLEMAN, L. L. D. vice-président de l'Académie Royale d'Amsterdam, professeur à l'Université d'Amsterdam; W.-P. JORISSEN, rédacteur en chef du *Chemisch Veekblad* et du *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas;* H.-R. KRUYT, membre de l'Académie Royale d'Amsterdam, professeur à l'Université d'Utrecht, président du *Chemische Raad van Nederland;* H.-W. MAUSER, ingénieur-chimiste; A.-L.-Th. MOESVELD, secrétaire du *Chemische Raad van Nederland;* P. VAN ROMBURGH, membre de l'Académie Royale d'Amsterdam, professeur à l'Université d'Utrecht; G. VOERMAN, directeur du Laboratoire Commercial de l'Etat.

POLOGNE :

MM. J. BIELECKI, professeur de Chimie organique à l'Ecole Polytechnique de Varsovie; L. MARCHLEWSKI, professeur de Chimie à l'Université de Cracovie; St. PILAT, professeur à l'Ecole Polytechnique de Lvow; W. SWIETOSLAWSKI, professeur de Chimie physique à l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

ROUMANIE :

MM. C. ANDRONESCU, professeur d'hygiène à l'Université de Bucarest; G. CAPSA, professeur à l'Université de Chitila; G. GANÉ, directeur du Laboratoire de Chimie à l'Institut Géologique de Roumanie; St. MINOVICI, directeur du Laboratoire de Chimie Analytique à l'Université, secrétaire général de la *Societatea de Chimie din Romania.*

SUÈDE :

MM. E. OHLSSON, professeur à Alnarp; L. SMITH, professeur à l'Université de Lund; WIDMARK, professeur à l'Université de Lund.

SUISSE :

MM. A. PICTET, professeur à l'Université de Genève; F. FICHTER, professeur à l'Université de Bâle; P. DUTOIT, professeur à l'Université de Lausanne.

TCHÉCOSLOVAQUIE :

MM. J. KAVAN, docteur ès sciences, chargé de cours et examinateur de chimie industrielle à l'Ecole Polytechnique de Prague; B. SETLIK, directeur du Musée Technologique de Prague; V. VESELY, professeur à l'Ecole Polytechnique de Brno; E. VOTOCEK, professeur à l'Ecole Polytechnique tchèque de Prague.

YOUGOSLAVIE :

MM. Vladimir BRUNETTI, professeur à l'Université de Belgrade; Douschan TOMITCH, professeur à l'Université de Belgrade.

A l'issue des réunions des commissions, leurs présidents firent au Conseil, dans sa séance du 1er juillet, un exposé de leurs travaux et soumirent à son approbation les conclusions formulées :

I. — Le Comité restreint de réforme de la Nomenclature de Chimie inorganique, composé des rédacteurs des principaux journaux périodiques de chimie, envisagea l'opportunité de faire fixer, d'une manière définitive et après un vote, les symboles du glucinium ou beryllium et du colombium ou niobium. Il confia à M. Delépine le soin de préparer un rapport général sur les questions soumises aux conférences précédentes et lui demanda d'y classer ces questions en indiquant les accords intervenus ou les divergences de vues qui existent encore.

II. — Le Comité restreint de réforme de la Nomenclature de Chimie organique poursuivit à Copenhague l'étude des modifications à apporter à la nomenclature de Genève, qu'il avait commencée au mois d'avril, à Paris, et prit la décision de tenir une nouvelle réunion en janvier, au siège de l'Union, pour continuer ses travaux.

III. — La Commission plénière de réforme de la Nomenclature de Chimie biologique présenta les conclusions suivantes, adoptées à l'unanimité de ses membres :

1° Décision d'accepter le principe de la classification des glucides en deux groupes;

En conséquence, les glucides sont divisés en *glucoses* et en un *autre groupe:* les *glucoses* sont les glucides réducteurs non hydrolysables;

L'*autre groupe* comprend les glucides donnant par hydrolyse complète un ou plusieurs glucoses (accompagnés ou non d'autres substances);

Le nom sous lequel on désignera cet autre groupe *(glucosides* ou *nouveau terme)* sera adopté définitivement à la 6e Conférence;

2° Dans le cas où la constitution d'un principe immédiat est trop complexe ou imparfaitement connue, le nom qui sert à le désigner

doit, tout au moins, comporter une désinence en accord avec la fonction chimique principale ;

3° La désinence *ine* ne sera plus employée que pour les principes immédiats renfermant de l'azote basique avec l'acuité, suivant le pays, d'employer la forme *in* ou la forme *ine;*

4° Les noms donnés aux glucosides seront terminés par la désinence *oside;* dans les anciens noms, la terminaison *ine* sera remplacée par la terminaison *oside;* exemples : salicoside, arbutoside, amygdaloside, au lieu de salicine, arbutine, amygdaline ;

5° Les noms donnés aux lipides seront terminés par la désinence *ide;* dans les anciens noms, la terminaison *ine* sera remplacée par la terminaison *ide;* exemples : trioléide, stéaride, palmitide, au lieu de trioléine, stéarine, palmitine ;

6° L'étude de la nomenclature des protides et des diastases ou enzymes sera inscrite, avec celle des autres questions, à l'ordre du jour des réunions de la 6e Conférence de l'Union.

IV. — La Commission de Documentation bibliographique tint ses réunions en commun avec la Commission de Documentation sur les matières premières et les produits industriels, afin d'aborder l'étude de l'organisation d'ensemble de la documentation.

Considérant le vœu émis par la Sous-Commission bibliographique de la Société des Nations, qui demande aux Associations internationales d'organiser la documentation ; estimant qu'il est nécessaire de mettre à exécution les vœux émis antérieurement par l'Union ;

Les deux Commissions réunies de Documentation bibliographique et de Documentation sur les matières premières et les produits industriels demandèrent au Conseil que l'Union prenne l'initiative de faire réunir une Conférence spéciale, où siégeraient les délégués et les experts des gouvernements des divers pays intéressés, en vue d'étudier systématiquement tous les problèmes posés par la documentation touchant à la chimie et les moyens de réaliser, par une ou plusieurs conventions internationales, une organisation complète de cette documentation. Un Comité composé de MM. F. Donker Duyvis, Jean Gérard et Clarence I. West est chargé, dès maintenant, de préparer le programme de travail de cette conférence.

La Commission de Documentation bibliographique demanda au Conseil de se faire représenter par un délégué au Comité de Direction de l'Institut international de Bibliographie.

Elle attira enfin l'attention de l'Union sur l'importance de l'inventaire des périodiques scientifiques, publiés dans le monde entier, qui a été entrepris par la Fédération des Sociétés scientifiques de Belgique et émit le vœu que les organismes officiels adhérents à l'Union accordent à cette œuvre la collaboration qui leur sera demandée pour rendre ce travail aussi complet que possible.

V. — La Commission du Bureau des Etalons physico-chimiques approuva le rapport présenté par son secrétaire sur l'activité du Bureau, ainsi que les comptes de l'année 1923 et le projet de budget du Bureau pour l'année courante.

Etant donnée l'importance du rôle attribué aux correspondants nationaux du Bureau, la Commission insista pour que les pays qui n'ont pas encore choisi leur correspondant procèdent d'urgence à sa nomination et qu'à l'avenir tout changement dans ces désignations soit immédiatement signalé au Bureau.

VI. — La Commission des Produits purs pour recherches formula ainsi ses conclusions :

1° Il serait souhaitable, dans le but d'éviter toute ambiguïté, qu'au titre principal « Commission des Produits purs pour recherches » fût adjoint, comme sous-titre, l'indication « Réactifs analytiques » ;

2° Le Codex français, des réactifs analytiques de 1922, sera pris comme base d'établissement d'un Codex international qui sera établi suivant les directives qui ont été précisées par la Commission, au cours de la discussion, et qui figurent aux procès-verbaux des séances de la présente Conférence ;

3° Le Président de la Commission des Produits purs pour recherches (Réactifs analytiques) est chargé d'organiser, entre les délégués appartenant à la Commission, les études expérimentales nécessaires à l'établissement du Codex des réactifs définitif, suivant les directives adoptées.

A cet effet, le président de la Commission est invité à répartir ce travail entre les différents délégués ou entre les spécialistes désignés par ceux-ci, à procéder au collationnement des résultats, à leur comparaison, à intervenir comme arbitre entre les différents auteurs dans les cas de divergence de ces résultats, en vue d'harmoniser ces derniers et, au besoin, de départager les opérateurs de qui ils émanent.

Elle pria, en outre, son président d'établir, entre les membres de la Commission, une liaison permanente et de s'efforcer d'apporter à la prochaine conférence une première tranche du Codex des réactifs projeté, en vue de la soumettre à l'acceptation définitive de la Commission.

VII. — La Commission des Tables de Constantes proposa les résolutions suivantes :

1° L'Union approuve les comptes présentés par le Comité des Tables annuelles internationales de Chimie, de Physique et de Technologie pour 1923 et décide que le rapport qui les contient sera transmis au Conseil international des Recherches ;

2° L'Union constate que, si les dépenses du Comité ont dû être augmentées pour tout ce qui constitue la confection matérielle des volumes qu'il publie, les ressources dont il dispose ne lui ont pas permis encore d'indemniser autant qu'il serait nécessaire ses collaborateurs scientifiques ;

3° L'Union constate que, grâce aux adhésions reçues et à celles qui sont prévues pour 1924, le fonds international pour la publication des Tables annuelles peut être considéré comme constitué. Elle remarque, par contre, que, sauf en France, aucun versement n'a été fait au fonds de liquidation du passé. Il en résulte pour le

Comité une situation financière dangereuse, et l'Union espère que d'importantes contributions seront versées à bref délai par d'autres pays;

4° L'Union apprend avec intérêt que conformément aux engagements pris à Lyon, en 1922, le Comité des Tables annuelles a mis à la disposition du Comité américain des *International Critical Tables*, en outre de la documentation contenue dans ses volumes I à IV (1910-1917), toute celle des années 1917 à 1923.

Elle félicite ces deux organisations de ce bel exemple de coopération internationale. Cette coopération n'est d'ailleurs que la conséquence des conventions signées à Londres en 1919, conventions qui prévoient que la publication des *International Critical Tables* est liée à la continuation de la publication des Tables annuelles;

5° L'Union estime que tous les efforts doivent être faits pour faire connaître l'existence des Tables annuelles et les services qu'elles peuvent rendre aux savants et techniciens. L'Union recommande par suite à tous les groupements qui la constituent d'insérer dans leurs publications, d'une manière continue et à titre gratuit, les communications du Comité International des Tables annuelles;

6° L'Union, considérant l'intérêt que présenterait la publication des documents numériques accumulés dans les laboratoires industriels de Recherches, souhaite que les tentatives faites par le Comité américain des *International Critical Tables* dans cette direction aient un plein succès.

Elle estime que cette tentative doit être continuée par le Comité International des Tables annuelles et recommande aux industriels, dans l'intérêt commun du progrès scientifique et industriel, de réserver un accueil favorable aux démarches qui seraient faites auprès d'eux dans chaque pays par les membres de ce Comité.

VIII. — La Commission des combustibles solides émit les vœux :

1° Que soit réunie une documentation aussi complète que possible concernant les techniques précises, standardisées ou non, suivant lesquelles sont analysés les combustibles solides dans les différents pays de l'Union;

2° Que cette documentation soit transmise à tous les chimistes faisant partie de la Commission ou désignés par les membres de celle-ci comme susceptibles de s'occuper utilement de la question;

3° Qu'il soit demandé à ces chimistes d'étudier l'application et la comparaison de ces différentes techniques analytiques aux divers combustibles de leur pays respectif;

4° Que l'enquête, mentionnée au paragraphe 3, débute par les techniques relatives à la détermination de l'humidité, des matières volatiles et des cendres;

5° Que le président de la Commission des Combustibles solides ou un des délégués de l'Union, désigné par lui, soit chargé de rassembler les résultats de ces comparaisons et de se mettre en

rapport avec leurs auteurs en vue de rechercher les causes des différences qu'ils pourraient présenter entre eux;

6° Que pour chaque pays de l'Union soit constitué un catalogue mentionnant les compositions des combustibles que produisent les mines de ce pays.

IX. — La Commission des combustibles liquides demanda au Conseil que les délégués des pays qui n'ont pas encore remis leur rapport sur la terminologie soient priés de le faire parvenir dans le plus court délai possible.

Pour éviter des complications, il lui sembla opportun de faire établir des classes de produits en les caractérisant par au moins deux propriétés; ces classes comprendraient tous les produits utilisés comme combustibles liquides, afin d'arriver à l'unificatiou des classifications que l'on recevrait de chaque pays.

Elle émit le vœu :

1° Que soit établie une classillcation des combustibles liquides au point de vue de leur utilisation;

2° Que soit pris comme modèle type le rapport remis à la 1ᵉ Conférence internationale de la Chimie, à Cambridge, par M. Gané, représentant la Roumanie;

3° Que pour chaque détermination effectuée, la méthode utilisée soit toujours indiquée;

4° Que l'on procède dans les différents pays à des études de comparaison entre les divers appareils et les diverses méthodes, dans le but d'établir des tableaux comparatifs entre ces méthodes.

X. — La Commission d'Etude des Produits céramiques recommanda à ses membres de se mettre d'accord avec les groupements céramiques de leur nation pour établir une nomenclature des divers genres de produits fabriqués dans leur pays.

Elle émit le vœu que les étalons de matières premières soient établis et proposa de choisir comme kaolin type celui de Sedlice (Zetlitz). Elle exprima le désir qu'une pareille entente soit établie au sujet d'une argile type.

En ce qui concerne le kaolin de Sedlice, la Société céramique Tchécoslovaque assurera l'établissement d'un stock suffisant pour les laboratoires de recherches.

La Commission adopta une proposition tendant à l'établissement d'un atlas indiquant les gisements de matières premières. Elle estima que, en plus des indications géologiques, un semblable ouvrage devrait contenir des documents technologiques et économiques.

La Commission considéra que les méthodes d'essais devraient être unifiées. Mais, avant de commencer un travail d'unification, il serait utile de faire établir dans chaque pays un rapport sur les méthodes qui sont employées dans les essais des matières et des produits céramiques. De la comparaison des méthodes on pourrait, dans un avenir plus ou moins éloigné, tirer une méthode type pour chaque sorte d'essais. Comme premier travail, la Commission proposa l'analyse chimique et rationnelle des matières argileuses.

XI. — La Commission d'Etude de la Conservation des Matiè alimentaires soumit les conclusions suivantes :

1° L'addition des antiseptiques aux matières alimentaires est u pratique à laquelle on ne doit avoir recours que dans des c restreints et définis.

2° Il y a intérêt à ce que le nombre des antiseptiques permis s très limité. On peut, en effet, couvrir tous les besoins avec les cor suivants :

Acide benzoïque et ses sels; acide borique et ses sels; anhydri sulfureux et sels dérivés;

3° Comme principe général la présence des antiseptiques da les matières alimentaires doit être déclarée ainsi que la dose 0/

4° Il est nécessaire d'étudier et de fixer les doses limites des ar septiques licites et leur effet sur les aliments et sur leurs propriét spécialement au point de vue de leur action sur les vitamines.

5° Il est opportum de reviser la convention internationale de 19 (Unification des analyses des substances alimentaires) parce q des erreurs s'y sont glissées.

La Commission émit le vœu que son rôle soit étendu non seul ment à la conservation des matières alimentaires mais encore tout ce qui les concerne (conservation, préparation, propriét analyse). La Commission prendrait le nom de Commission de Br matologie.

XII. — La Commission de la Propriété scientifique et industrie émit les vœux :

1° Que les divers gouvernements, conformément à leurs législ tions intérieures, accordent aux auteurs de découvertes ou d'inv tions scientifiques un droit de tirer profit des applications de le œuvres;

2° Que l'*Union internationale de la Chimie Pure et Appliq* demande, dès à présent, au Conseil International de Recherches désigner, pour chaque pays, les savants et les inventeurs comp tents qui devront être adjoints aux juristes spécialistes de la p priété industrielle pour former les Commissions consultatives, sous l'égide de la Société des Nations auront à établir le droit n veau du savant et de l'inventeur et qui auront à rédiger le pr de convention internationale;

3° Que des organismes, de préférence internationaux, soient f dés, servant à accorder aux savants les rémunérations qu méritent et que l'introduction d'un droit de propriété scientifi ne leur procurerait pas;

4° Qu'un travail préparatoire soit fait dans les divers pa groupés d'après les types de législation en matière de brevets. que les Fédérations nationales ou les Conseils nationaux de chi prennent l'initiative d'intéresser les Conseils Nationaux de Rech ches aux questions posées par la législation relative au bre international partiel, fassent les démarches nécessaires auprès leur Gouvernement et préparent même, si possible, des projets conventions pour les présenter à la prochaine conférence.

XIII. — La Commission d'Hygiène Industrielle demanda au Conseil qu'une nouvelle lettre soit envoyée aux délégués des pays qui n'ont pas encore répondu aux questions posées lors de la précédente conférence, pour les prier d'envoyer leur rapport. Un résumé de tous les rapports sera établi après le 1[er] octobre, et ce résumé sera seul publié dans les comptes rendus de la Conférence.

La Commission rappela que toutes les réponses aux questions posées par elle doivent être le résultat d'enquêtes effectuées par les rapporteurs dans leur pays respectif. Les indications puisées dans les traites ou manuels sont à proscrire en principe. Les renseignements bibliographiques sont fournis dans le cas où la question posée est traitée par un spécialiste.

La Commission proposa d'adopter le principe de notation présenté par le Danemarck, à savoir :

L'acidité des fumées et gaz (sauf celle due à l'anhydrique carbonique) émis dans l'atmosphère par les usines qui en produisent sera exprimée en grammes équivalents. Cette acidité devra être mesurée au point d'émission des gaz et fumées et rapportée au mètre cube.

Elle émit le vœu que l'acidité maximum permise dans les fumées, vapeurs, gaz soit fixée dans chaque pays à $0^{gr},16$ équivalents par mètre cube à $0°$ et 760 mm.

La Commission mit à l'ordre du jour de sa prochaine session l'étude des problèmes d'hygiène industrielle concernant les usines où sont traités les produits provenant d'animaux (os, cornes, sang, etc.). les moyens employés pour combattre la nuisance de ces industries devront y être examinés.

Toutes ces propositions des Commissions furent adoptées à l'unanimité par le Conseil de l'Union.

Indépendamment des conclusions des diverses Commissions techniques, le Conseil examina plusieurs propositions concernant la situation de l'Union et le développement de son activité scientifique.

La Commission des finances, en présence des fluctuations des changes, considérant que la dépréciation du franc français avait entraîné la diminution du montant de la valeur absolue des cotisations, en même temps qu'une augmentation des frais de fonctionnement du Secrétariat et des Commissions de l'Union, proposait de faire régler dorénavant les cotisations sur la base or.

Elle avait soumis au Conseil une échelle de paiement, obtenue en calculant en francs-or, d'après les cours du 1[er] juillet 1919, le montant des cotisations fixé en francs-papier par l'article 4 des statuts, lors de la fondation de l'Union internationale. Une atténuation pour les pays à change bas était prévue dans son projet qui comprenait quatre classes : pays à change égal ou supérieur aux deux tiers; à change compris entre les deux tiers et la moitié; à change compris entre la moitié et le tiers; à change inférieur au tiers de celui pratiqué en 1919.

Les pays se trouvant dans la première classe devaient payer

intégralement leur cotisation; ceux de la deuxième les deux tiers; ceux de la troisième la moitié; ceux de la quatrième le tiers de leur cotisation en francs-or.

La Commission des finances estimait que son projet avait l'avantage, lorsque le change d'un pays subirait une modification, dans un sens ou dans un autre, de fixer automatiquement sa cotisation suivant les fluctuations.

Après un échange de vues, auquel participèrent la plupart des délégations, le Conseil de l'Union décida qu'à partir de 1925 les cotisations seront payables sur les bases obtenues en calculant en francs-or le montant des cotisations fixé en francs-papier par les statuts. Il repoussa l'atténuation prévue en faveur des pays à change bas, mais considéra néanmoins que certaines facilités pourraient leur être accordées pour leurs règlements. Par suite de cette décision, les cotisations seront ainsi établies pour tous les pays, en 1925 :

Catégorie A de moins de 5 millions d'habitants...	400 fr.-or.
Catégorie B de 5 à 10 millions d'habitants.......	800 fr.-or.
Catégorie C de 10 à 15 millions d'habitants......	1.200 fr.-or.
Catégorie D de 15 à 20 millions d'habitants......	2.000 fr.-or.
Catégorie E de 20 à 25 millions d'habitants......	2.800 fr.-or.
Catégorie F de plus de 30 millions d'habitants...	3.600 fr.-or.

Les Fédérations nationales et les Conseils nationaux de Chimie seront priés d'intervenir le plus tôt possible auprès de leur Gouvernement en vue d'obtenir l'inscription, sur les budgets de 1925, des sommes nécessaires au paiement des cotisations en francs-or. Le Conseil prit, en outre, la décision de faire ouvrir à l'Union un compte en Banque en devises correspondant à l'étalon-or.

Le Bureau soumit également au Conseil diverses suggestions. C'est ainsi que le Conseil décida qu'aucune proposition nouvelle ne pourrait être présentée dans une Commission au cours de la Conférence annuelle et être adoptée pendant la même session. Toutes les nouvelles propositions devront être examinées à loisir par la Commission compétente pendant l'année en cours. Elles feront l'objet du rapports imprimés où seront mises en relief les conclusions proposées. Ces rapports devront être reçus par le Secrétaire général de l'Union avant le 1er mars, afin d'être distribués avant la réunion annuelle. Les rapports non reçus à cette date ne seront pas distribués. Il ne sera régulier de procéder à un vote pendant la Conférence que si cette procédure a été suivie. Après discussion, les propositions des Commissions présentées au Conseil seront soumises au vote conformément à l'article 8 des statuts.

Le Conseil constata tout l'intérêt qu'il y aurait à faire discuter à chaque Conférence annuelle un ou plusieurs grands sujets d'actualité scientifique. Des rapports seraient demandés aux spécialistes les plus compétents dans les divers pays. Leur impression et leur distribution avant la session permettraient de préparer utilement des discussions dont on pourrait attendre beaucoup pour le

progrès et l'évolution de la science chimique. Le soin de choisir ces sujets fut laissé au Bureau de l'Union, qui demandera aux organismes officiels de lui envoyer leurs suggestions avant le 1er octobre.

Il envisagea la nécessité de faire procéder par l'Assemblée générale de 1925 à une revision des statuts de l'Union. Un Comité restreint, composé de MM. Stephen Miall, H. R. Kruyt, Charles Moureu, fut chargé d'étudier cette revision et de présenter à la prochaine conférence, pour examen et adoption après discussion, un projet de statuts revisés.

En se préoccupant de l'accroissement du nombre des membres de l'Union, le Bureau s'était rendu compte de l'inconvénient présenté par les statuts actuels du *Conseil international de Recherches*, qui excluent certaines nations dont plusieurs sont déjà admises à la Société des Nations Afin de remédier à cet état de choses, il avait décidé de soumettre à l'examen du Conseil de l'Union cette résolution : « *L'Union internationale de la Chimie pure et appliquée* émet le vœu que le *Conseil international de Recherches* modifie ses statuts, de telle manière que chaque pays qui entre dans la Société des Nations puisse éventuellement être admis dans les unions affiliées au *Conseil international de Recherches.* »

Le Conseil de l'Union fut appelé à statuer sur l'opportunité de discuter immédiatement cette résolution ou de remettre la discussion à la sixième Conférence. A l'unanimité, il décida d'inscrire l'examen de cette résolution à l'ordre du jour de la Conférence de 1925.

La délégation roumaine rappela qu'à la Conférence de Cambridge elle avait déposé une invitation à tenir en Roumanie la Conférence de 1925. Le Conseil accepta à l'unanimité cette invitation et termina ses travaux en choisissant Bucarest comme siège de la sixième Conférence de l'*Union internationale de la Chimie pure et appliquée.*

Toutes les décisions prises par le Conseil furent portées, quelques instants après, à la connaissance des délégations, au cours de l'Assemblée générale de clôture.

Les travaux de la cinquième session de l'Union avaient été complétés par l'audition de quatre conférences que le Comité local d'Organisation avaient demandées à des personnalités danoises : « L'électrode à quinhydrone et ses applications », par M. Einar Bilmann; « Les Problèmes de la théorie atomique », par M. N. Bohr; « Quelques points de vue sur la définition des acides et des bases », par M. J. N. Brœnsted ; « Sur la solubilité des protéines », par M. S. P. L. Sœrensen.

Les délégations étrangères reçurent à Copenhague un accueil particulièrement enthousiaste. Tous les membres du Comité local d'organisation s'ingénièrent à leur rendre le séjour le plus charmant possible. De nombreuses attentions délicates leur furent prodiguées, sous forme de réceptions collectives ou privées, et de visites d'usines, de laboratoires, de monuments et d'excursions.

Le banquet de clôture, offert par le Comité local d'organisa
eut lieu à « den Kongelige Skydebane ».

Le président d'honneur du Comité, M. Paul LARSEN, prési
entouré de Sir William POPE, de M. Einar BIILMANN, de M. le P
dent de la Municipalité, de M. le bourgmestre JENSEN, de M
chambellan CLAN.

Au dessert, le toast au Roi et à la Patrie fut proposé à l'Ass
blée par M. Einar BIILMANN. Les toasts suivants furent ens
portés : à l'*Union internationale de la Chimie pure et appliq*
par M. le président d'honneur Paul LARSEN ; au Comité local d'o
nisation et à son président, par Sir William POPE, président
l'Union ; à la solidarité et à la confraternité des chimistes, p
M. Einar BIILMANN, président du Comité local d'organisation ; a
chimistes danois, par M. Raffaelle NASINI, membre de l'Accade
Nazionale dei Lincei; aux dames danoises, par M. Wilder
BANCROFT, vice-président de l'Union; à la Chimie danoise, p
M. Auguste BÉHAL, membre de l'Institut.

Le succès de la cinquième Conférence dépassa incontestablem
celui des sessions précédentes de l'Union. L'honneur en revi
aussi bien au Comité local d'organisation tout entier qu'au Co
des dames dont chacune mériterait une mention personnelle. L
délégués ne ménagèrent, à leur départ de Copenhague, leurs rem
ciements ni aux uns ni aux autres, et prièrent M. Einar BIILMAN
président du Comité local d'organisation, MM. S. P. L. SŒRENSE
Kaï WARMING, vice-présidents, M. Stig VEIBEL et M. LANGE, sec
taires, d'être leur interprète auprès de tous ceux qui, de près ou
loin, prirent part à l'organisation de cette si intéressante Conféren

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 NOVEMBRE 1921.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. Torrès GONZALEZ, docteur en pharmacie, Laboratoire d'analyse des médicaments organiques de la Faculté de Pharmacie de Madrid, présenté par MM. FOURNEAU et TIFFENEAU.

M. Henri GEORGE, ingénieur E. S. E., directeur de la Société Quartz et Silice, présenté par MM. BAYLE et FABRE.

M. Maurice JANOT, 35, rue du Banquier, présenté par MM. BÉHAL et DELABY.

M. Tryphon KARANTASSIS, pharmacien de 1re classe, 18, rue d'Ulm, présenté par MM. MOUREU et AUGER.

M. le professeur Masuro SHIKATA, département agricole de l'Université impériale de Kyoto, Japon, présenté par MM. Ch. MOUREU et FOURNEAU.

M. Albert PETIT, docteur en pharmacie, 8, rue Favart, à Paris, présenté par MM. Ch. MOUREU et CORDIER.

M. DEAN, professeur de Chimie organique à l'Université de Colorado (U. S. A.), 124, boulevard Raspail, à Paris, présenté par MM. Ch. MOUREU et DUFRAISSE.

M. Louis DORGEBRAY, director de Industrias quimicas, chez M. Suis, 5, boulevard Montmartre, à Paris, présenté par MM. Ch. MOUREU et DUFRAISSE.

M. Paul N. KOGERMANN, professeur de Chimie organique à l'Université de Tartu (Esthonie), présenté par MM. MOUREU et FOURNEAU.

Dr Vladimir NJEGOVAN, doyen de la Faculté chimique à l'Ecole supérieure des études techniques, à Zagreb, Mazura-nicev trg 29 à Zagreb, présenté par MM. Ch. MOUREU et DUFRAISSE.

La COMPAGNIE DES MINES DE BÉTHUNE, à Bully-les-Mines, Pas-de-Calais, présentée par MM. Ch. MOUREU et LEPAPE.

M. Leo PISSARJEWSKY, professeur à l'Institut des mines et à l'Institut de l'Instruction publique, à Ekaterinoslaw (Russie).

Mme Malvina ROSENBERG, professeur agrégé à l'Institut de l'Instruction publique, à Ekaterinoslaw (Russie).

Mlle Fanny BÉRÉSOVSKY, chimiste diplômé, Institut des mines, à Ekaterinoslaw.

M. Anatole SANKO, ingénieur chimiste, Institut des mines, à Ekaterinoslaw.

M. Constantin LIATIKOFF, chimiste diplômé, Institut des mines, à Ekaterinoslaw;

présentés par M. G. KORSCHUN et Mme C. ROLL.

MM. Charles DREWSKI, Edouard KINDERMANN, Marion KLOZENBERG, Michel KORCZEWSKI, Henri LATOUR, Jean Paul NAMYLOWSKI, Sigismond PULAWSKI, Victor SKARZYNSKI, Ladislas SOBECKI, Victor SYNIEWSKI, Damian WANDYCZ, Bogumil WILKOSZEWSKI, Thadee WARYNSKI, Mme Marie ZBOROWSKA, Mlles Marie KIJEWSKA, Halina STARCZEWSKA, Hedvige SZYMKIEWICZ;

présentés par le Président de la Société chimique de Pologne et M. Ch. MOUREU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Couleurs et vernis, par Ch. Coffignier (éditeur, J. B. Baillière).

Distillation du bois, par G. Dupont (éditeur, Gauthier-Villars).

L'origine tourbillonnaire de l'atome et ses conséquences, par Jean Varin d'Ainvelle (éditeur, Gauthier-Villars).

Contribution à l'étude analytique des métaux alcalino-terreux, thèse de pharmacie de D. Raquet.

Pantosynthèse, de L. Mirinny.

La mobilisation scientifique et industrielle, par Albert Ranc.

La nouvelle réglementation des explosifs de mines en Allemagne. — *Note sur les différents types d'explosifs étudiés en Allemagne*, par H. Muraour.

Note sur la théorie des explosifs. — *Note sur l'influence du refroidissement dans la mesure des pressions explosives*, par H. Muraour.

Il magnesilpirrolo ed il suo impiego per la sintesi di composti pirrolici, par B. Oddo.

The dissociation of Cadmium carbonate and a new method to determine dissociation pressures, par Centnerzwer et Andrusow.

Teoria de las Valencias positivas y negativas, par P. Ignacio Puig.

Carbid und acetylen, par J. H. Vogel et A. Schulze (éditeur, O. Spamer, Leipzig).

Abridged scientific publications, du Laboratoire de recherches de la Compagnie Eastman Kodak.

Le dosage de l'azote dans les composés organiques par hydrogénation catalytique, par H. ter Meulen.

The collection of researchs of the scientifical laboratory of Institute, Moscou.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

Par M. J. F. DURAND, à la date du 9 août 1921,
Par MM. Georges BRUS et P. LEGENDRE, à la date du 25 août 1914,
Par M. FREUNDLER, à la date du 11 octobre 1921,
Par M. FREUNDLER, à la date du 11 novembre 1921.

La Société a reçu la nouvelle du décès de deux de ses membres : M. PORTES et M. CABROL.

M. le Président informe la Société que M. F. REVERDIN, un de nos plus anciens membres, et un des plus anciens collaborateurs du *Bulletin*, vient d'être nommé Chevalier de la Légion d'honneur à l'occasion de son Jubilé.

M. le Président met la Société au courant des dispositions prises pour célébrer, le 22 décembre prochain, le 50e anniversaire de la théorie du carbure asymétrique, proposée par notre collègue M. LE BEL et par VAN'T HOFF.

M. Maurice PRUD'HOMME a envoyé une note sur *les chaleurs de vaporisation*, dont voici la teneur :

Trouton a montré qu'il existe la relation $L = KT_1$ entre la chaleur moléculaire de vaporisation L et la température absolue d'ébullition T_1, sous la pression de 1 atmosphère. K est un coefficient dont la valeur varie généralement, suivant les corps, de 20 à 22 unités.

J'ai cherché à établir pour une temp. T quelconque une relation entre cette temp. et la chaleur mol. de vaporisation, et me suis arrêté à la suivante, où T_c représente la temp. critique absolue.

$$L = \frac{KT(T_c - T)}{T_c - T_1}$$

Parmi tous les corps étudiés par de nombreux observateurs, il en est un, l'alcool méthylique, qui se prête le mieux à l'interprétation de cette formule, car les chaleurs de vaporisation mesurées s'étendent de 0° Cent. à 1,5 degré de la temp. critique 238°,5.

On a calculé avec cette formule les valeurs de K et de L K. On constate que les premières, dans un intervalle de plus de 100 degrés, comprenant la temp. T_1 du point d'ébullition, sont représentées par le même nombre 25,2 en moyenne. On voit de plus que K devient infini pour la temp. critique T_c.

Les valeurs de L/K, c'est-à-dire de $\frac{T(T_c - T)}{T_c - T^1}$ tendent au contraire vers zéro, quand la temp. tend vers T_c. Le produit $T(T_c - T)$ passe par un maximum pour $T = \frac{T_c}{2}$: au delà de cette temp. cette quantité

reprend les mêmes valeurs que de T_c à $\frac{T_c}{2}$ et devient zéro pour T

On pourrait en conclure que $L = 0$, ce qui mettrait la formule défaut. Mais on sait que la chaleur de vaporisation, nulle au po critique, va en croissant à partir de ce point, et probablem jusqu'au zéro absolu. A cette temp. L doit avoir une valeur finie comme K y est infini, L/K est bien nul et la relation se tro vérifiée.

Elle l'est encore pour 2 valeurs de T importantes. Pour T = on retombe en effet sur la règle de Trouton et pour $T = T_c$, L devi nul conformément à la théorie.

Enfin, on a constaté qu'il existe entre L et $T_c - T$ une relat de la forme :

$$L = a(T_c - T)^n$$

qui se vérifie très bien à partir d'une certaine distance de T_c permet de calculer L pour la temp. $T = 0$.

$$L = aT_c^n$$

La chaleur mol. de vaporisation au zéro absolu serait simpleme fonction de la temp. critique.

Action de l'acide bromhydrique sur quelques alcools tertiaires.

Mme P. Ramart a montré dans des communications précédent que pour déshydrater des alcools tertiaires de formule généra

$$C^6H^5-\underset{\diagup\ \ |\ \ \ \atop Ar\ \ OH}{C}-C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ -CH^2\text{-}R\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

il faut : soit porter leurs vapeurs à la température de 300° à 400° e présence de terre d'infusoires, soit les faire bouillir plusieurs heure avec un mélange de chlorure d'acétyle et d'anhydride acétique.

Or le même résultat peut être atteint avec la plus grande facilit au moyen de HBr. En effet, il suffit de traiter (pendant une 1/2 heure à la température de 40-50°) chacun de ces alcools par une solutio de l'hydracide dans de l'acide acétique cristallisable pour obteni quantitativement les carbures correspondants.

Les expériences ont porté sur les alcools suivants :

1° Diphényl-1.1-diméthyl-2.2-propanol-1 ;

2° Phényl-1-anisyl-1-diméthyl-2.2-propanol-1 ;

3° Phényl-1-naphtyl-1-diméthyl-2.2-propanol-1 ;

4° Triphényl-1.1.3-diméthyl-2.2-propanol-1.

Tout se passe comme s'il se formait d'abord l'éther bromhydrique correspondant à l'alcool puis que l'atome d'halogène permute avec un CH^3. Ce dérivé bromé, instable dans les conditions de l'expérience, perdrait HBr pour donner le carbure éthylénique.

Cette série de réaction peut être représentée par le schéma :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ Ar \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-C\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2R \\ CH^3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ Ar \end{matrix}\!\!>\!C(Br)-C\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2R \\ CH^3 \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ Ar \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C-C\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2R \\ Br \end{matrix} \xrightarrow{-\,HBr} \begin{matrix} C^6H^5 \\ Ar \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C-C\begin{matrix} CH^3 \\ =CHR \end{matrix}$$

Sur l'existence de magnésiens arsinés et quelques-unes de leurs réactions.

MM. André Job, René Reich et Paul Vergnaud communiquen une étude sur les magnésiens arsinés et sur quelques-unes de leurs réactions. La phénylarsine $C^6H^5AsH^2$ réagissant sur le bromure d'éthylmagnésium donne, avec dégagement d'éthane, un dimagnésien arsiné $C^6H^5As(MgBr)^2$. Ce magnésien, d'un type nouveau, se montre actif surtout vis-à-vis des fonctions halogénées. L'action du chloroformiate d'éthyle conduit au phénylarsinodicarboxylate d'éthyle ; celle du chlorure d'acétyle au phénylarsinodiacétyle. Avec des composés dichlorés on peut préparer des composés cycliques fermés sur l'atome d'arsenic : un exemple curieux en est fourni par le sulfure d'éthyle β-dichloré qui donne naissance à la molécule $C^6H^5.As\!<\!\begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2 \\ CH^2\text{-}CH^2 \end{matrix}\!>\!S$, du type des thiazanes. Cette « thiarsane » donne, normalement, des dérivés sulfoniums très bien définis. Les magnésiens arsinés laissent prévoir un grand nombre de réactions nouvelles et pourront, semble-t-il, rendre des services dans les synthèses de la chimie arsenicale.

Relations de structure entre les pinènes et les terpinéols ou les limonènes qui en dérivent.

On admet communément que le passage d'un pinène α à un terpinéol (sous l'influence des acides) a lieu par rupture immédiate du noyau tétraméthylénique. M. Delépine montre que le processus est différent ; il s'appuie sur ce qu'un pinène α actif donné conduit, à volonté, soit à une méthoéthylheptanonolide droite, soit à son antipode, selon le chemin suivi : oxydation pinonique ou oxydation du terpinéol résultant des transformations de ce pinène. Ces observations conduisent à cette conséquence que la double liaison du terpinéol ne se trouve pas à la place qu'elle occupait dans le pinène générateur.

Dosage du maltose en présence du glucose par l'emploi de la liqueur de Barfœd.

M. P. Nottin a constaté que la liqueur de Barfœd (acétate de cuivre acétique) était légèrement réduite par le maltose. Le pouvoir réducteur du maltose vis-à-vis de ce réactif est égal (en glucose) aux 7/100 du poids du maltose.

D'autre part, le maltose réduit, en moyenne, la liqueur de Bertrand (tartrate cupropotassique) comme la réduirait une quantité de glucose égale aux 57,2/100 du poids du maltose.

Il résulte de ces deux faits qu'on peut calculer la proportion de maltose et de glucose à partir des pouvoirs réducteurs du mélange, déterminés l'un au moyen de la liqueur de Barford (méthode de Le Grand), l'autre au moyen de la liqueur de Bertrand.

Autoxydation et action antioxygène. Recherches sur la forme active autoxydable de l'acroléine par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Marius BADOCHE.

Ce travail se divise en trois parties. Dans la première partie, après avoir précisé les caractères de la forme active autoxydable de l'acroléine, les auteurs étudient l'action d'un antioxygène, l'hydroquinone, sur l'évolution de cette forme active sous l'influence de la lumière et ils concluent à la possibilité d'une action désactivante de l'hydroquinone, mais sans que cette action, si elle existe, puisse suffire à expliquer l'action antioxygène de l'hydroquinone.

Dans la deuxième partie, un ensemble d'expériences très variées ont été effectuées à l'obscurité, à la lumière diffuse, à la lumière intense (artificielle ou solaire) et enfin aux diverses régions du spectre visible en vue de déterminer les modalités de l'action lumineuse sur les deux phénomènes de la condensation et de l'autoxydation de l'acroléine.

Dans la troisième partie, après avoir recherché le seuil d'activité catalytique de l'oxygène pour la condensation en disacryle, les auteurs ont opposé l'une à l'autre les actions catalytiques de l'oxygène et de la lumière, puis aux deux s'exerçant simultanément celle de l'hydroquinone.

En plus de la conclusion mentionnée ci-dessus, concernant l'action désactivante possible de l'hydroquinone, les conclusions suivantes ont été tirées :

L'activité de la lumière blanche (en l'absence de toute trace d'oxygène) comme agent de condensation de l'acroléine, est considérable : il suffit d'une minute d'exposition de la substance à la lumière du jour (lumière directe, soleil fort) pour qu'il se forme autant de disacryle qu'en un an à l'obscurité. L'accélération observée est de l'ordre de 500.000 fois.

Dans cette transformation, seuls agissent les rayons les plus réfrangibles (du bleu au violet), et ce fait très net est d'autant plus indiscutable que c'est une autre région du spectre (rouge-orange) qui recevait le plus d'énergie.

Les radiations dont l'activité sur le phénomène de la condensation a été observée sont précisément celles dont Victor Henri a constaté l'absorption par l'acroléine.

D'infimes traces d'oxygène (moins de 1/100.000), agissant rigoureusement à l'abri de la lumière, causent aussi la condensation de l'acroléine en disacryle, et la puissance catalytique de ce gaz est comparable à celle de la lumière.

La lumière et l'oxygène agissent sur le même stade, le deuxième, de la condensation.

Alors que la lumière et l'oxygène agissant séparément produisent la condensation, leurs actions, quand elles sont simultanées, au lieu de s'exhalter mutuellement, paraissent être antagonistes.

En ce qui concerne l'autoxydation, elle est peu influencée par la lumière blanche, dont l'action est ici incomparablement moindre que pour la condensation en disacryle. Une intensité lumineuse qui accélère environ 500.000 fois la condensation n'accélère que 4 fois l'autoxydation : elle est, environ, 100.000 fois moins active pour la seconde réaction que pour la première.

Il est intéressant de remarquer que la petitesse de cette action ne tient pas à l'antagonisme de radiations favorisantes et de radiations contrariantes, attendu que l'action, d'ailleurs très faible, des différentes parties du spectre est analogue à celle de la lumière blanche.

La lumière visible ne paraît pas exercer d'action activante sur les molécules d'acroléine, ou, tout au moins, son action, si elle existe, est très faible : l'activation de l'acroléine est due, soit à des causes internes (chocs des molécules), soit à des radiations autres que celles du spectre visible.

Trois mémoires détaillés paraîtront incessamment au *Bulletin*.

Isomérisation des oxydes d'éthylène avec migration moléculaires. Mécanisme des transpositions.

M. Tiffeneau avec M. Orékhoff et Mlle Lévy, montre que les oxydes d'éthylène du type Ar-CH-C<$^{R}_{R'}$, sont susceptibles de
O

s'isomériser sous l'influence de la chaleur en donnant, par transposition semihydrobenzoïnique, les aldéhydes correspondantes Ar-C(R-R')-CHO. Il en résulte que, contrairement à la théorie de l'échange préalable, la migration du radical aromatique ne constitue pas le phénomène initial; cette migration apparaît nettement consécutive à la rupture d'une des liaisons de l'atome d'oxygène.

SÉANCE DU VENDREDI 28 NOVEMBRE 1924.

Présidence de M. Ch. Moureu, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Torrès Gonzalez, docteur en pharmacie, Laboratoire d'analyse des médicaments organiques de la Faculté de Pharmacie de Madrid.

M. Henri George, ingénieur E. S. E., directeur de la Société Quartz et Silice.

M. Maurice JANOT, 35, rue du Banquier.
M. Tryphon KARANTASSIS, pharmacien de 1re classe, 48, rue d'Ul
M. le professeur Masuro SHIKATA, département agricole de l'Ui versité impériale de Kyoto, Japon.
M. Albert PETIT, docteur eu pharmacie, 8, rue Favart, à Paris.
M. DEAN, professeur de Chimie organique à l'Université de Col rado (U. S. A.), 124, boulevard Raspail, à Paris.
M. Louis DORGEBRAY, director de industrias quinicas, ch M. Suis, 5, boulevard Montmartre, à Paris.
M. Paul N. KOGERMANN, professeur de Chimie organique à l'Ui versité de Tartu (Esthonie).
Dr Vladimir NJEGOVAN, doyen de la Faculté chimique à l'Ec supérieure des études techniques, à Zagreb, Mazura-nicevtz, trg 2 à Zagreb.
La COMPAGNIE DES MINES DE BÉTHUNE, à Bully-les-Mines, Pas-d Calais.
M. Leo PISSARJEWSKI, professeur à l'Institut des mines et l'Institut de l'Instruction publique, à Ekaterinoslaw (Russie).
Mme Malvina ROSENBERG, professeur agrégé à l'Institut de l'In truction publique, à Ekaterinoslaw (Russie).
Mlle Fanny BERÉSOVSKY, chimiste diplômé, Institut des mines, Ekaterinoslaw.
M. Anatole SANKO, ingénieur-chimiste, Institut des mines, Ekaterinoslaw.
M. Constantin LIATIKOFF, chimiste diplômé, Institut des mines, Ekaterinoslaw.
MM. Charles DREWSKI, Edouard KINDERMANN, Marion KLOZEN BERG, Michel KORCZEWSKI, Henri LATOUR, Jean Paul NAMYLOWSK Sigismond PULAWSKI, Victor SKARZYNSKI, Ladislas SOBECKI, Victo SYNIEWSKI, Damian WANDYCZ, Bogumil WILKOSZEWSKI, Thade WARYNSKI, Mme Marie ZBOROWSKA, Mlles Marie KIJEWSKA, Halin STARCZEWSKA, Hedvige SZYMKIEWICZ.

Est présenté pour être membre titulaire :

M. KERNY, pharmacien major à Damas, présenté par MM. BRE TEAU et PASTUREAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

L'énergétique des réactions chimiques, de G. Urbain (G. Doin éditeur).
Cours d'électrochimie, de R. Audubert (L. Eyrolles, éditeur).
Chemja organiczna, de L. Marchlewski.
Podrecznik do badan fizjologiczno-chemicznych, de L. Marchlewski

M. le Président informe la Société de la nomination de notre collègue, M. Pierre LORIETTE, ingénieur des poudres, au grade de chevalier de la Légion d'honneur.

M. le Président fait part de la mort de notre collègue Albert SCHEURER, de Thann, un des membres les plus anciens de notre Société.

M. le Président informe les membres de la Société qu'une souscription est ouverte en vue de l'érection d'un monument à Maurice Barrès. Il rappelle les services éminents rendus par Barrès à la Science et il engage les membres de la Société à participer à cette souscription.

Quelques expériences sur la production de l'hydrogène actif.

MM. H. Copaux, H. Perpérot et R. Hocart ont étudié l'activation de l'hydrogène par la décharge électrique ou par simple contact avec un catalyseur.

Après essai de divers corps réductibles pouvant servir de réactifs de l'activation, ils se sont arrêtés au choix de l'oxyde MoO^3, corps stable, indifférent à l'hydrogène ordinaire et qui se réduit avec un changement de couleur très marqué, lorsqu'il est placé sur le trajet de l'hydrogène activé par la décharge sous pression réduite.

Or, ce réactif sensible n'a montré aucune trace de réduction et de bleuissement dans l'hydrogène ayant passé sur un catalyseur platiné très actif. On n'a pas constaté non plus que la température de réduction commençante de CuO s'abaisse d'une trentaine de degrés, comme l'ont dit plusieurs auteurs anglais, quand l'oxyde de cuivre est placé dans un courant d'hydrogène, tout auprès de la masse platinée; le point de réduction est resté le même, que CuO soit près ou loin du catalyseur, ou qu'il n'y ait pas de catalyseur du tout dans l'appareil.

Donc l'activation que l'hydrogène emporterait avec lui, après qu'il a passé sur un catalyseur, semble très douteuse.

En revanche, l'activation dans un champ électrique est assez intense, sous pression réduite. L'emploi de MoO^3 a permis de la mesurer approximativement en dissolvant le réactif partiellement réduit après l'expérience dans une liqueur d'acide phosphorique, dont on titre au permanganate le pouvoir réducteur; ainsi, lorsqu'on fait passer environ 10 cc. d'hydrogène, sous une pression de $0^{mm},5$ de Hg, dans un tube à décharges, sous une tension de 20000 volts, 2 0/0 environ de l'hydrogène sont effectivement consommés dans la réduction de l'oxyde de MoO^3.

Ce phénomène est considérablement affaibli dans l'hydrogène, sous la pression ordinaire et s'abaisse à 0,002 0/0 environ. Il appartient bien à l'hydrogène actif, car il cesse de se produire dans la décharge au sein de l'azote.

A la suite de la communication de M. Copaux, un échange de vues a lieu, auquel prennent part MM. Job, Dufraisse et Cathala.

Sur le pouvoir d'addition de l'iode vis-à-vis de la fonction éthylénique.

M. E. André expose les résultats des recherches qu'il a poursuivies en collaboration avec Mlle M. Th. François sur le pouvoir d'addition de l'iode vis-à-vis de la fonction éthylène.

Les auteurs ont établi que les réactions d'addition sont beaucoup

plus régulières et plus complètes en présence d'une petite quantité d'un sel de cuivre.

Leurs recherches ont porté sur l'acide érucique et sur une série d'huiles végétales, et d'huiles d'animaux marins. Ils ont reconnu également que le cuivre accélère la vitesse des réactions et que l'iode, réactif doux, dont l'action peut être étudiée en fonction du temps, pourra, lorsqu'il est employé en l'absence de tout autre halogène, fournir des renseignements très utiles pour étudier les corps gras.

Ces renseignements viendront compléter très heureusement ceux qui nous sont donnés par la détermination de l'indice de chlorure d'iode ou de bromure d'iode.

Transposition dans la série des diaryléthanols et des alcoyldiaryléthanols.

Mme Ramart a montré précédemment que l'on pouvait alcoyler l'éther diphénylacétique au moyen de l'amidure de sodium et des halogénures d'alcoyles. En collaboration avec Mlle Amagat, elle a étendu cette réaction à l'éther tolylphénylacétique et a obtenu les dérivés alcoylés correspondants dont aucun terme n'était encore connu.

Ces deux séries d'éthers, par réduction, sont susceptibles de donner naissance à des alcools primaires de formules générales :

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ R\end{matrix}\!\!>C\text{-}CH^2OH \qquad \begin{matrix}CH^3C^6H^4 \\ C^6H^5 \\ R\end{matrix}\!\!>C\text{-}CH^2OH \qquad [R = \text{Alcoyle}]$$

Ces alcools ne peuvent perdre une molécule d'eau sans que la déshydratation soit accompagnée de transposition moléculaire.

Or, en faisant varier R, il sera possible de comparer l'aptitude migratrice des différents radicaux.

Les alcools suivants ont été déshydratés et ont subi des transpositions représentées par les schémas :

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>C\text{-}CH^2OH - H^2O \longrightarrow \begin{matrix}C^6H^5 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH\text{-}C^6H^5 \quad (I)$$

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}CH^2OH - H^2O \longrightarrow C^6H^5CH=CH\text{-}C^6H^5 \quad (II)$$

$$\begin{matrix}CH^3C^6H^4 \\ C^6H^5\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2OH - H^2O \longrightarrow CH^3C^6H^4CH=CH\text{-}C^6H^5 \quad (III)$$

Dans l'exemple (I) on voit que c'est le radical phényle qui a subi la transposition. En ce qui concerne les alcools (II) et (III), il est à remarquer que la migration de l'un des radicaux n'est pas la conséquence d'une nécessité structurale, puisque l'atome de carbone voisin de celui qui porte l'oxydryle possède encore un atome d'hydrogène.

MM. M. Tiffeneau et A. Orékhoff signalent, à propos de la communication de Mme Ramart, qu'ils étudient depuis quelque temps la désamination de certains amino-alcools et de certaines amines, désamination qui se produit sous l'action de l'acide nitreux et qui présente certaines analogies avec les faits signalés par Mme Ramart.

C'est ainsi que les amino-alcools de la forme générale :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \Big> COH\text{-}CH^2\text{-}NH^2$$

subissent sous l'action de HNO^2 une transposition en désoxybenzoïnes :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \Big> COH\text{-}CH^2 \vdots NH^2 \vdots \longrightarrow R'\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R$$

(et non pas en oxydes comme l'ont prétendu Paal et Weidenkaff).

Cette réaction se prête très bien à la comparaison des aptitudes migratrices des radicaux R et R'. Son étude est poursuivie en collaboration avec MM. Luce et M. Roger.

D'autre part, les amines de la formule générale :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \Big> CH\text{-}CH^2\text{-}NH^2 \quad \text{et} \quad \begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix} \Big> C\text{-}CH^2\text{-}NH^2$$

analogues aux alcools :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \Big> CH\text{-}CH^2\text{-}OH \quad \text{et} \quad \begin{matrix} R \\ R \\ R'' \end{matrix} \Big> C\text{-}CH^2\text{-}OH$$

étudiés par Mme Ramart, traités par HNO^2 à basse température, subissent également une transposition.

C'est ainsi que M. Galais a trouvé p. ex. que l'amine $(C^6H^5)^2CH$-$CH^2.NH^2$ traitée par HNO^2, donne du stilbène $C^6H^5.CH = CH.C^6H^5$. Cette réaction s'effectue probablement avec formation d'un diazoïque instable, qui se décompose ensuite, avec élimination de N^2 et de H^2O *sur le même carbone :*

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big> CH\text{-}CH\text{—}\underset{\vdots\,H\,\vdots}{}\;\; \underset{OH}{N = N} \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big> CH\text{-}CH \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH = CH\text{-}C^6H^5$$

On conçoit tout l'intérêt que présentent ces recherches au point de vue de la détermination des aptitudes migratrices des divers radicaux. D'autre part la comparaison des résultats qu'obtiendra Mme Ramart dans la déshydratation des alcools primaires et ceux que donnera la méthode de désamination appliquée aux amines correspondantes sera également d'un grand intérêt.

Sur l'oxydation de l'acide urique par l'oxygène libre. Action de quelques catalyseurs.

M. Léon Piaux a étudié l'oxydation de l'acide urique dissous dans la potasse aqueuse, par agitation en présence d'oxygène, dans des conditions déterminées de température, de concentration de l'alcali, et en mesurant le volume d'oxygène absorbé en fonction du temps.

Quelques heures suffisent pour atteindre la limite de l'oxydation correspondant à 1,7 atome d'oxygène par molécule d'acide urique.

Un excès de potasse paraît nécessaire à la réaction, la vitesse d'oxydation croît en même temps que cet excès.

L'élévation de la température est également favorable.

Les hydrates de fer et de manganèse, le cuivre métallique et l'urate cuivreux accélèrent l'oxydation. Avec les trois derniers de ces catalyseurs, la limite en est changée et se rapproche de 1 atome d'oxygène par molécule d'acide quand la quantité de catalyseur est augmentée.

Action des amines secondaires sur les chlorures d'acides alcoylsulfuriques.

MM. Delépine et Demars ont montré que cette réaction n'engendre pas les éthers attendus, mais des isomères, qui sont des sortes de bétaïnes :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!NH + Cl\text{-}SO^2\text{-}OR'' \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N\text{-}SO^2\text{-}OR'' \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!N\text{—}SO^2 \quad (N\text{—}O\text{—}SO^2 \text{ ring})$$

Ils ont comparé cette réaction à la transformation en bétaïnes des éthers dialcoylaminoacétiques, observée par Willstaetter.

Leur travail a paru en novembre 1923 dans le *Bulletin des Sciences pharmacologiques*, t. **30**, p. 577, et a été analysé dans le *Bulletin de la Société chimique* en juin 1924 (4), t. **36**, p. 798.

Il n'y a donc rien d'étonnant à ce qu'il ait été ignoré de MM. W. Traube, H. Zander et H. Gaffron, lors de leur publication de juin 1924, dans les *D. ch. G.*, t. **57**, p. 1045, intitulée « sur les éthers sulfamiques et leur transformation en composés bétaïniques ».

Les auteurs allemands ont appliqué d'autres réactions génératrices que MM. Delépine et Demars, mais ceux-ci revendiquent la priorité de la transformation en question. Elle était déjà consignée bien antérieurement dans la thèse de M. Demars pour le doctorat de l'Université de Paris (Pharmacie).

SÉANCE DU VENDREDI 12 DÉCEMBRE 1924.

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et a lopté.

Est nommé membre titulaire :

M. Kerny, pharmacien major, à Damas.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Louis-Georges BOURGOIN, professeur à l'Ecole polytechnique de l'Université, 228, rue Saint-Denis à Montréal, Canada, présenté par MM. Ch. MOUREU et VALEUR.

M. Jean-Emile-Marie FLAHAULT, professeur à l'Ecole polytechnique de l'Université, 228, rue Saint-Denis, à Montréal, Canada, présenté par MM. Ch. MOUREU et VALEUR.

M. W. R. VEAZEY, professeur of physical chemistry, Cleveland, Ohio, U. S. A., présenté par MM. Ch. MOUREU et E. FOURNEAU.

M. E. VAILLANT, pharmacien, 19, rue Jacob, présenté par MM. PETIT et BAECHLIN.

M. VESTERMAN, ingénieur-chimiste, docteur de l'Université de Liége, 43, rue Condorcet, à Dijon, présenté par MM. V. GRIGNARD et L. LEERS.

M. LEMOIGNE, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur, boulevard Louis-XIV, à Lille, présenté par MM. R. FOSSE et R. MARQUIS.

LE DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE GÉNÉRALE DE LA SORBONNE, 1, rue Victor-Cousin, Paris 5e, présenté par MM. LE CHATELIER et P. LAFFITTE.

L'ASSOCIATION DES ÉLÈVES DE L'INSTITUT DE CHIMIE APPLIQUÉE, 1, rue Pierre-Curie, à Paris, présentée par MM. R. MARQUIS et Ch. MARIE.

RECKITTS (FRANCE) LIMITED, 4, place Carnot, à Choisy-le-Roi, présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

MM. François BARBARIN, Henri BELLENOT, Arnold BORLOZ, Jean FAURAX, André HUSSON, Walter PFEIFFER, Gustave ROY, WILLIG, ingénieurs-chimistes à la Société Chimique des Usines du Rhône, à Lyon;

MM. Henri BERTHIER, Jean LADRETTE, ingénieurs-chimistes à la Société Rhodiaseta (Société chimique des Usines du Rhône), à Roussillon;

présentés par MM. GRILLET et E. FOURNEAU.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Principes de Chimie physique, de E. Washburn, traduction de H. Weiss et W. Albert Noyes (Payot, éditeur).

Plis cachetés déposés : par M. LEVALLOIS, à la date du 15 novembre 1924; par M. A. MAILHE, à la date du 6 décembre 1924; par M. LEMOINE, à la date du 12 décembre 1924.

M. le Président salue M. le professeur Mc KEE, de l'Université Colombia, New-York, présent à la séance.

M. Marquis présente, au nom de M. VOTOCEK, professeur à l'Ecole polytechnique tchèque de Prague, un *Dictionnaire tchèque-français des termes et locutions concernant la chimie, la physique et les sciences connexes*. Cet ouvrage, destiné surtout à faciliter aux chimistes tchécoslovaques la translation en français de leurs écrits, constituera un excellent instrument de propagande de la langue française dans les pays de langue tchèque.

Les produits d'oxydation spontanée de l'acide urique en liqueur alcaline avec ou sans catalyseurs.

M. L. Piaux, complète l'exposé fait dans la précédente séance sur l'oxydation spontanée de l'acide urique en liqueur alcaline.

Après avoir rappelé l'hypothèse de Behrend et Biltz sur le mécanisme de cette réaction, qui aboutit :

Pour 1 atome d'oxygène, à l'uroxanate de K ou à l'allantoïne;

Pour 2 atomes d'oxygène, à l'oxouate ou allantoxanate de K, donne les résultats obtenus traitant, dans ses expériences, la liqueur oxydée par l'acide acétique et un peu d'alcool.

Ces résultats sont en concordance complète avec les données volumétriques :

1° Sans catalyseur, $1^{at},7$ d'oxygène absorbé. 50 0/0 d'oxonate isolé;

2° Avec l'hydrate de Mn, ponr très peu d'hydrate, beaucoup d'oxonate et pas d'allantoïne. En augmentant la quantité d'hydrate le volume d'oxygène absorbé diminue, et l'allantoïne prend la place de l'oxonate;

3° Le parallélisme est le même avec le cuivre et l'urate cuivreux.

L'hypothèse de Biltz est insuffisante et doit être complétée selon les remarques déjà faites par M. J. More (1).

Ces recherches font l'objet d'un mémoire détaillé qui paraîtra au *Bulletin*.

Sur l'indice d'acétyle des corps gras. Méthode simplifiée pour sa détermination.

M. Emile André expose un procédé de détermination de l'indice d'acétyle des corps gras qui présente un certain nombre d'avantages sur ceux qui ont été employés précédemment :

1° Le nombre des manipulations à faire est considérablement réduit et l'opération peut être terminée en moins de trois heures.

2° Le procédé permet d'opérer directement sur une prise d'essai d'huile et supprime la préparation spéciale d'une certaine quantité d'huile acétylée qu'il fallait laver et sécher et sur laquelle on opérait ensuite un prélèvement.

3° Un essai à blanc effectué en même temps sur une deuxième prise d'essai d'huile soumise rigoureusement au même traitement mais sur laquelle on ne fait pas agir l'anhydride acétique permet d'obtenir des résultats qui offrent une meilleure garantie d'exactitude.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Recherches dans la série du diphénylméthane.

Dans une communication précédente (2), M. Sommelet a montré que si l'on fait réagir, en solution méthylique, vers 100-105°, le

(1) J. More, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. 29, p. 529 et t. 30, p. 12 (1924).

(2) M. Sommelet, *Bull.* (4), t. 33, p. 27; 1923.

bromure de méthyle sur la N-diméthylbenzhydrylamine on n'obtient pas le sel quaternaire, le bromure de triméthylbenzhydrylammonium, qui aurait dû prendre naissance conformément à l'équation :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}N(CH^3)^2 + CH^3Br = (C^6H^5)^2CH\text{-}N(CH^3)^3Br$$

Ce résultat négatif est dû au fait que l'alcool méthylique exerce sur le sel quaternaire, aussitôt qu'il est formé, une action décomposante dont l'effet est de séparer le groupement azoté du reste de la molécule : il y a production de l'éther-oxyde-méthylique du beuzhydrol et mise en liberté de bromhydrate de triméthylamine :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}N(CH^3)^3Br + CH^3OH = (C^6H^5)^2CH\text{-}O\text{-}CH^3 + (CH^3)^3N,HBr$$

Ce résultat est d'ailleurs celui que l'on obtient quand on oppose l'alcool méthylique, à 100-105°, au bromure quaternaire déjà préparé.

Ce bromure résulte soit de l'action du bromure de méthyle sur la diméthylbenzhydrylamine, soit de l'action du diphénylbromométhane $(C^6H^5)^2CHBr$ sur la triméthylamine, que l'on réalise l'une et l'autre en milieu benzénique. Quand on purifie le sel ainsi produit par cristallisation d'un mélange d'alcool à 95° et d'éther, il se dépose à l'état hydraté et retient une molécule d'eau qu'il perd assez lentement à la température de 100°. Si on essaie de le dessécher à une température voisine de 130°, il se décompose et donne alors naissance à l'éther-oxyde du benzhydrol et à du bromhydrate de triméthylamine. Cette transformation semble résulter des deux modifications successives suivantes :

1° Décomposition du bromure quaternaire, sous l'action de la molécule d'eau présente, en benzhydrol et bromhydrate de triméthylamine :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}N(CH^3)^3Br + H^2O = (C^6H^5)^2CHOH + (CH^3)^3N,HBr$$

2° Entrée en réaction mutuelle du benzhydrol ainsi formé avec le bromure quaternaire non encore altéré, d'où résultent l'éther-oxyde du benhydrol et du bromhydrate de triméthylamine :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}OH + (C^6H^5)^2CH\text{-}N(CH^3)^3Br$$
$$= [(C^6H^5)^2CH\text{-}]^2O + (CH^3)^3N,HBr$$

Cette hypothèse est pleinement justifiée par les résultats que donne l'étude de l'action exercée sur le bromure de triméthylbenzhydrylammonium, soit par l'eau bouillante, soit par le benzhydrol à la température de 130°.

La seconde des équations ci-dessus rentre d'ailleurs dans le même type que l'équation précédente traduisant la transformation qu'éprouve le bromure quaternaire étudié sous l'influence de l'alcool méthylique; ce sel semble, en tenant compte d'autres cas analogues observés par ailleurs, se comporter comme un véritable réactif de la fonction hydroxylée.

Comment intervient alors le bromure quaternaire ? On peut

admettre soit qu'il se dissocie en $(C^6H^5)^2CHBr$ déjà par lui-même très apte à réagir sur un alcool et en $(CH^3)^3N$ qui agirait comme éliminateur d'hydracide, soit qu'il perd les éléments de $(CH^3)^3N$, HBr, avec libération du radical incomplet $(C^6H^5)^2C<$ susceptible, en fixant les éléments d'une molécule d'un alcool, de donner naissance à un éther-oxyde.

En fait, la première manière de voir s'accorde avec la constatation que $(C^6H^5)^2CHBr$ réagit très vivement sur une solution éthylique de $(CH^3)^3N$, engendrant ainsi l'éther oxyde $(C^6H^5)^2CH\text{-}OC^2H^5$ mais accompagné du sel quaternaire $(C^6H^5)^2CH\text{-}N(CH^3)^3Br$.

Si la seconde hypothèse correspondait aux faits, on devrait pouvoir mettre en évidence, parmi les produits de la pyrogénation du bromure quaternaire, le tétraphényléthylène $(C^6H^5)^2C=C(C^6H^5)^2$ résultant de l'union avec lui-même du reste $(C^6H^5)^2C<$. La décomposition du sel, effectuée à la température de 200° n'a pas conduit à l'hydrocarbure attendu.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 21 NOVEMBRE 1924.

Présidence de M. SISLEY, *président.*

Sur les sulfates acides roséocobaltiques.

M. P. JOB présente quelques remarques à propos d'un mémoire de MM. Benrath et Wurzburger (*Zeit. anorg. Ch.*, 1920, t. **135**, p. 230). Ces auteurs ont étudié les sulfates acides roséo solides qui sont en équilibre à 30° avec des solutions sulfuriques de sulfate neutre. M. P. Job avait fait une étude, tout à fait analogue à la température ordinaire (thèse Paris 1921). Les résultats de MM. Benrath et Wurzburger confirment en gros ceux de M. P. Job. Cependant ces auteurs indiquent que le second sel acide contient deux molécules d'acide sulfurique pour une molécule de sulfate roséo. Celui que M. P. Job avait signalé contenait 5 molécules d'acide pour 2 de sulfate neutre, enfin celui de Jorgensen correspond à 9 d'acide pour 4 de sel neutre. Il est peu probable que ces divergences proviennent d'erreurs analytiques, bien que la méthode employée par M. Job et qui donne directement le rapport de l'acide sulfurique libre à l'acide sulfurique total lui paraisse de beaucoup préférable. Mais il est très difficile de séparer les cristaux de leurs eaux-mères et impossible de reconnaître si l'on a affaire à un corps pur. La seule manière de décider entre les trois formules précédentes serait d'employer la méthode des « restes » de Schreinemakers.

Il faut encore remarquer que MM. Benrath et Wurzburger n'ont pas vérifié que leurs sels acides étaient bien des sels roséo. M. Job a montré que les liqueurs moyennement concentrées en acide sul-

furique laissent aussi déposer un sulfate sulfato acide. La méthode de titrage à la baryte par les conductivités permet de le distinguer très facilement du sulfate roseomonoacide.

Sur les sels de cobaltisulfatotétrammine.

M. P. Job signale que dans un travail récent (*Helv. chim. Acta*, 1924, t. **7**, p. 724) MM. Ephraïm et Flugel décrivent quelques sels de cette série qu'ils pensent être les premiers à signaler. M. Job fait remarquer qu'il en a indiqué l'existence dans une note aux Comptes Rendus, 1920, t **170**, p. 843, qu'il les a longuement étudiés ensuite (Thèse Paris, 1921) et qu'enfin il a résumé ses résultats dans une conférence à la section lyonnaise de la Société chimique (*Bull.* 1923, t. **33**, p. 15).

MM. Ephraïm et Flugel sont d'accord avec M. Job sur la formule à attribuer à l'ion sulfato tétrammine $\begin{bmatrix} Co(NH^3)^4 \\ SO^4 \\ H^2O \end{bmatrix}^+$ mais leurs arguments sont assez fragiles.

Au contraire, M. P. Job avait pu doser exactement la proportion de SO^4 dissimulé, en employant la méthode à la benzidine. Depuis il a vérifié que la conductivité équivalente de sels de cette série correspond bien à l'existence d'un cation monovalent. Il avait montré également, par l'étude de l'action de la baryte sur le sulfate acide sulfato tétrammine, que l'ion complexe contient de l'eau de constitution. Il a pu, par la suite, confirmer entièrement ses résultats par la mesure de la concentration en ions H^+ d'une solution de ce sel traitée par la baryte. En particulier cette solution reste acide après la neutralisation complète de l'acide sulfurique libre. Cela tient à une hydrolyse de l'ion sulfatoaquo, hydrolyse que l'on constate également pour les sels d'aquopentammine.

Séparation qualitative de Ni, Co, Zn, Mn.

Cette séparation a été effectuée par M. Lemarchands en se basant sur les propriétés différentes des hydroxydes de ces métaux. Le mélange assez concentré des chlorures est additionné de soude caustique à 30 0/0; Zn se redissout à l'état de zincate.

L'addition de BO^3Na dans la liqueur tiède noircit le précipité en transformant MnO en MnO^2, les hydroxydes de Co'' et de Ni'' en oxydes supérieurs. La filtration donne une liqueur dans laquelle l'auteur précipite le sulfure de zinc très blanc par l'action de H^2S.

Le précipité, lavé à l'eau distillée et traité par NO^3H à 20 0/0 à 60°, se solubilise partiellement; le résidu est constitué par MnO^2, la liqueur contient le Co et le Ni à l'état de nitrates cobalteux et nickeleux, le Mn n'y est pas décelable par la réaction au manganate, tandis que le résidu donne d'une façon intense cette réaction caractéristique. Dans la liqueur on reconnait très facilement le Ni par ses réactifs (diméthylglyoxime en solution ammoniacale ou formation d'hydroxyde nickelique) et le Co par neutralisation par la potasse, acidification par l'acide acétique, addition de nitrite de

soude solide, la précipitation du nitrite cobaltico potassique est immédiate.

Il y a tout lieu de penser que la séparation par ce procédé n'est pas seulement qualitative mais également quantitative.

M. P. Juillard relativement à sa note sur l'huile de colza d'hiver et la préparation de l'érucate de potasse *(Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 290) signale les rectifications suivantes à faire :

Page 290, ajouter à la suite de « potasse caustique normale alcoolique » les mots « faite avec de l'alcool éthylique absolu » ; c'est seulement à ce degré de richesse alcoolique de KOH qu'on obtient le rendement indiqué de 75,65 0/0 d'érucate de potasse (68 gr. d'acide érucique) après saponification et refroidissement à 0° C. (Voir Brevet français n° 536741, 4.9.20/17.2.1922). Si l'on emploie de l'alcool à 95 0/0, il est à peine de 50 0/0 du poids de l'huile de colza d'hiver; avec de l'alcool à 87 0/0, il est nul à la température ordinaire et n'atteint guère que 25 0/0 à 0° C.

Page 290, lire : Hazura, au lieu de Hazard ;

Page 291, lire : hydroxylés au lieu de hydrolysés; sous ce nom, il s'agit surtout d'acide oxyoléique de la forme $C^{17}H^{32}OHCO^2H$ et vraisemblablement d'acide oxylinoléique $C^{17}H^{30}OH.CO^2H$;

Page 291, lire : Hehner au lieu de Helmer.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur les vitesses de déshydratation en températures croissantes; par Marcel GUICHARD.

(6.12.1924.)

Les relations physico-chimiques entre les solides et l'eau prennent un aspect fort simple dans les cas étudiés par Debray (sels hydratés) et un aspect fort complexe dans les cas étudiés par van Bemmelen (oxydes colloïdaux).

De là viennent les divergences que l'on rencontre dans les conclusions des nombreux mémoires publiés sur ce sujet.

Variance des systèmes hydratés. — Les systèmes contenant un hydrate défini, en dissociation, sont, dans les cas bien nets, des systèmes univariants. Le type classique de tels systèmes est celui des phosphates de soude.

Je ne pense pas qu'il faille rejeter à priori l'idée qu'un système constitué de la même façon puisse exister dans les précipités d'oxydes gélatineux. Un tel oxyde en dissociation serait ainsi constitué par un premier hydrate, un second hydrate (ou un oxyde anhydre) et de la vapeur d'eau; ce système devrait se montrer univariant.

Par contre, on peut concevoir que certains précipités gélatineux ne contiennent *pas d'eau combinée*, pas d'hydrates chimiques définis et ne renferment, par suite, que de l'eau adsorbée, maintenue par une aptitude spéciale à la surface des grains.

Or, l'expérience a montré que lorsqu'il s'agit d'un solide simplement humide, le système est bivariant (1). Pour une température donnée, la tension de la vapeur n'est pas fixée; elle dépend de la concentration de l'eau sur le solide.

Avec du sable, avec de la silice précipitée, puis calcinée, j'ai obtenu, dans la vapeur d'eau, des isobares et des isothermes qui manifestent bien la bivariance du système (2).

Rien n'empêche maintenant de concevoir que deux systèmes, le premier à hydrate chimique, le second à hydrate d'adsorption se trouvent superposés dans un même oxyde précipité.

Le système total ne présentera pas de phénomènes nouveaux, mais il sera le siège de plusieurs phénomènes simultanés. En vase clos, un tel hydrate en dissociation donne par son système univariant à hydrates définis une tension fixe, et les deux corps solides qui participent à cet équilibre sont, en outre, le siège d'équilibres d'adsorption, qui, étant bivariants, s'accommodent de la tension fixe imposée par le premier système univariant.

Les travaux effectués sur l'alumine conduisent à penser que cette substance précipitée, présente à la fois le cas du phosphate de soude et celui de la silice divisée. La difficulté de l'étude de l'alumine tient essentiellement à cette superposition.

Toute méthode d'étude employée pour résoudre un problème tel que celui de l'alumine doit donc être analysée, au préalable, par rapport aux divers phénomènes indépendants qui peuvent se trouver superposés dans un tel exemple.

La déshydratation a température constante. — Les plus anciennes méthodes utilisées pour définir les hydrates, les *méthodes de poids constant à température fixe*, sont basées sur les variations de la vitesse de déshydratation.

I. — Dans le cas d'un *hydrate chimique*, la vitesse dépend de la tension de dissociation et de l'état d'avancement de la déshydratation (3). La tension de dissociation est, elle-même, fixe pour chaque température. On sait qu'à T, la teneur en eau d'un hydrate dissociable baisse rapidement, en fonction du temps, puis de plus en plus lentement, pour ne plus varier, si l'hydrate inférieur possède à T, une tension pratiquement nulle; on arrive donc à un poids constant; à T' plus élevée que T, le même phénomène se reproduit pour le nouvel hydrate, s'il est dissociable, et on arrive à un autre poids constant caractérisant un troisième hydrate.

(1) Je n'applique pas la loi des phases à de tels systèmes. La détermination du nombre des phases et du nombre des facteurs physiques exigeant ici une discussion délicate. Mais la variance est un fait d'expérience antérieur à la loi des phases.

(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 552-617.

(3) Une étude générale du phénomène de dissociation d'un hydrate chimique a été faite par MM. Urbain et Boulanger, *C. R.*, 1912.

II. — Si maintenant l'on déshydrate, à T, une substance ne contenant *que de l'eau adsorbée*, à l'exclusion d'eau combinée, la vitesse de la perte d'eau dépend encore de la tension de vapeur et de l'état d'avancement de la déshydratation, mais ici, à T, la tension n'est plus fixe. elle dépend *continuellement* de la teneur en eau de la substance.

Il semble, à première vue, que la dessiccation, à T, devrait se poursuivre, sans arrêt, jusqu'à siccité complète.

Mais, des mesures faites sur de tels systèmes, il résulte que la pression d'équilibre varie proportionnellement à une puissance de la concentration (1); la pression devient donc rapidement très faible, au cours du départ de l'eau; la vitesse de déshydratation qui en dépend devient elle-même très faible; elle peut devenir *pratiquement* nulle, avant la siccité complète.

C'est dire que l'expérience conduira à un poids constant, à un palier, ou à un pseudo-palier, et que l'on sera tenté de conclure à l'obtention d'un hydrate défini.

En opérant successivement à diverses températures constantes, on sera conduit, par la méthode du poids constant, à multiplier le nombre d'hydrates dont l'existence ne présente aucune certitude.

Ainsi a-t-il semblé légitime de penser que la silice dont on a décrit une infinité d'hydrates est en réalité le type des corps essentiellement anhydres.

La méthode des vitesses de pertes de poids est elle à rejeter complètement, comme étant incapable de manifester dans certains cas l'existence d'hydrates définis ou leur inexistence?

La déshydratation a température régulièrement croissante. — Je me suis demandé si l'on n'aurait pas des résultats plus nets sur l'état d'hydratation des solides en observant la loi de déshydratation en fonction du temps, non plus a température constante, mais *en température croissante* (2).

On peut prévoir ce qui doit alors se produire.

I. — Ici, l'on observe les poids successifs que prend une substance perdant de l'eau, tandis que *sa température croît régulièrement*.

Si l'on opère sur une substance constituant un hydrate chimique défini, la tension de vapeur croît avec la température, la diminution de la concentration ne la fait pas décroître; la vitesse de déshydratation, d'abord nulle, augmente par l'élévation de la température et diminue par la disparition de l'eau; elle s'annule de nouveau lorsque l'hydrate étant entièrement détruit, on arrive au corps anhydre.

La courbe des poids en fonction du temps, à température régulièrement croissante, a donc une forme analogue à celle de la figure 1; elle va du palier A représentant le poids de l'hydrate au palier B représentant alors le poids du corps anhydre.

Si le corps étudié a *plusieurs hydrates*, le second palier B représente alors un hydrate inférieur au premier et non le corps anhydre;

(1) $c = ap^{\frac{1}{n}}$; c, concentration; p pression; a et n, constantes; $n > 1$.

(2) Cette méthode a été exposée dans la séance de la Société du 9 février 1923.

mais la température continuant à croître, l'hydrate obtenu acquiert une tension de vapeur appréciable et la courbe s'achemine vers un troisième palier C qui représentera un nouvel hydrate, et ainsi de suite jusqu'au corps anhydre. On passe en somme par une suite de systèmes déterminés par des hydrates différents.

Il est bien entendu que l'expérience ne permettra de conclure que si la température s'est élevée régulièrement, c'est-à-dire, à peu près proportionnellement au temps, et assez lentement. Avec une élévation trop rapide de la température, les paliers pourront perdre toute netteté.

Dans le cas où la substance initiale renfermerait plus d'eau que le premier hydrate chimique défini, le palier de départ A n'aurait pas de signification spéciale, et c'est le second palier B de la figure 1 qui alors représenterait le premier hydrate.

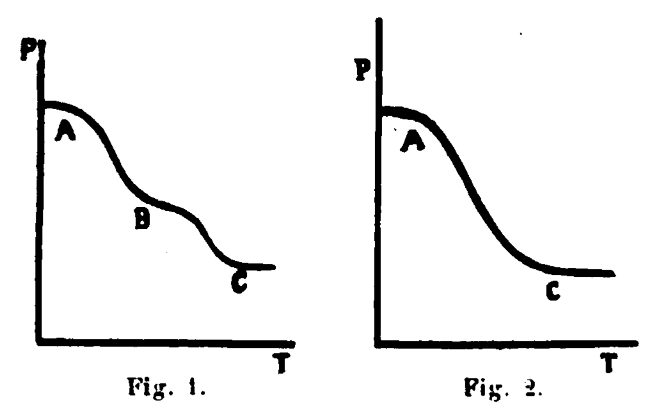


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Déshydratation en températures croissantes. P, poids; *t*, temps. (La figure porte par erreur T) Cas d'un corps à hydrates définis.

Fig. 2. — Déshydratation en températures croissantes. P, poids; t, temps. Cas d'un corps ne renfermant pas d'hydrates définis.

II. — Supposons maintenant que l'expérience porte sur une substance ne contenant pas d'hydrates définis. La vitesse de déshydratation, d'abord nulle, s'accroît, par élévation de température et décroît, d'autre part, parce que la quantité d'eau diminue, et, en outre, parce que la tension diminue également, par perte d'eau. L'allure générale de la courbe (*fig.* 2) sera, en somme, analogue à la portion AB de la figure 1; elle ira d'un palier A à un autre C, mais quelle que soit la teneur initiale en eau, on ne verra jamais apparaître des paliers intermédiaires.

Il résulte de cette discussion que la méthode classique de déshydratation *à température constante* risque de conduire à un poids constant, c'est-à-dire à un palier pour chaque expérience réalisée; elle ne permet pas toujours de décider si l'on se trouve finalement en présence d'un hydrate défini ou seulement d'un corps perdant difficilement son eau dans les conditions choisies.

Au contraire, la méthode ici proposée de déshydratation en températures régulièrement croissantes, ne *laisse subsister de paliers*

que dans le cas de la formation transitoire de *combinaisons définies* de solide et d'eau ; en l'absence de telles combinaisons on n'observe pas de paliers.

L'expérience vérifie ces conclusions (1).

Le premier cas essayé est celui du phosphate de soude ordinaire. Un échantillon dont la composition était voisine de celle de l'hydrate $PO^3Na^2H\,12H^2O$ a donné la courbe ci-dessous (*fig.* 3) qui

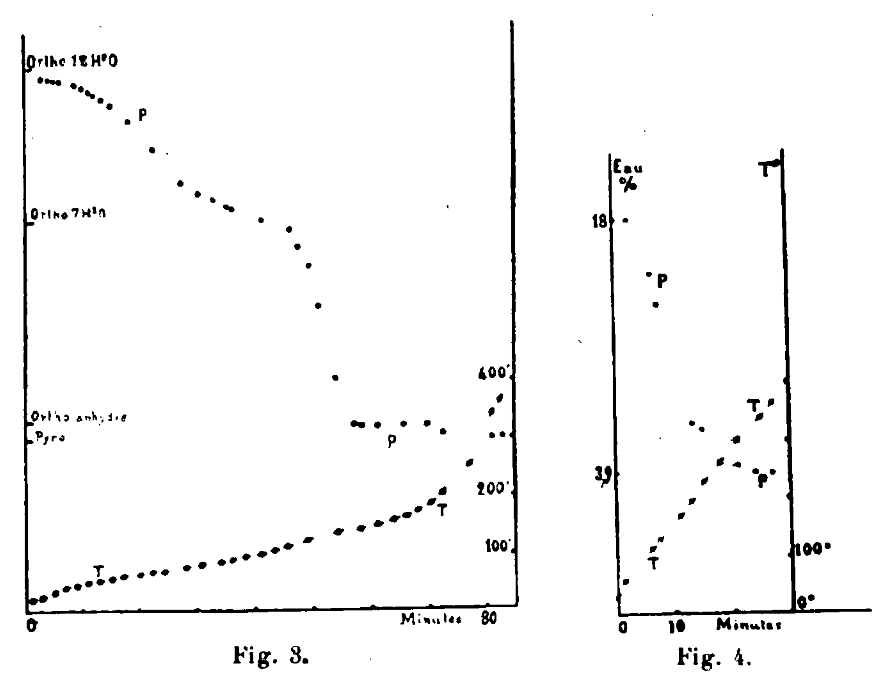


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3. — Déshydratation de l'orthophosphate de soude, $PO^4Na^2H,12H^2O$, à températures croissantes. En abscisses, les temps en minutes; en ordonnées, à gauche, les compositions successives; à droite, les températures. PP, courbe des compositions; TT, courbes des températures. L'accroissement de la température a été volontairement accéléré vers la fin de l'expérience.

Fig. 4. — Déshydratation de l'alumine humide à températures croissantes. Abscisses et ordonnées semblables à celles de la fig. 1. PP, courbe des compositions; TT, courbe des températures.

montre bien le passage par l'hydrate à $7H^2O$, par le phosphate anhydre, enfin la transformation de ce dernier en pyrophosphate.

L'expérience ici représentée a duré 80 minutes et la température a varié régulièrement de la température ordinaire à 400°.

D'autre part, une alumine calcinée a été mouillée et abandonnée 24 heures à l'air ; contenant alors 18 p. 100 d'eau, qui ne peut être considérée que comme de l'eau adsorbée, elle donne la courbe ci-contre par déshydratation à température croissante. Aucun palier ne se manifeste sur cette courbe (*fig.* 4).

(1) La méthode expérimentale employée est décrite dans la note suivante.

Nous trouvons donc dans l'étude de la vitesse de *déshydratation*, *en températures régulièrement croissantes*, une méthode nouvelle et rapide d'exploration de l'état de l'eau dans les substances hydratées.

Les hydrates définis s'inscrivent sur les courbes par des paliers plus ou moins accentués ; l'eau seulement adsorbée ne donne rien de tel.

Nous traiterons dans une autre note le cas où sur un même solide l'eau peut être en partie combinée, en partie adsorbée ; là encore, cette méthode donne d'utiles renseignements.

(Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences de Paris.

N° 2. — Sur les variations avec la température de la condensation moléculaire de l'étain; par A. JOUNIAUX.

(28.11.1921.)

En une note parue dans les Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences du 9 février 1914, développée en un article de la *Revue de Métallurgie* de mai 1914, M. P. Pascal et moi avons indiqué les résultats obtenus dans la détermination de la densité des métaux à l'état liquide et à différentes températures. Tantôt, le volume spécifique trouvé est une fonction linéaire de la température : c'est le cas de l'aluminium; tantôt, ce volume spécifique est une fonction parabolique de la température : la parabole tracée tourne sa concavité vers l'axe des abscisses pour le zinc, elle tourne au contraire sa convexité vers l'axe des x pour le plomb, l'antimoine et le cuivre. L'étain offre une particularité remarquable : la courbe des volumes spécifiques présente un point d'inflexion très marqué aux environs de 620°, température au delà de laquelle la dilatation subit un accroissement progressif très sensible.

Quelle est la cause originelle de ce point d'inflexion? On sait que l'étain, présentant en cela des analogies avec le soufre, passe aux basses températures par une série de formes cristallines séparées par des points de transition; faut-il admettre que, à l'état liquide, l'étain présenterait un phénomène d'allotropie dynamique analogue, par exemple, aux transformations réversibles des variétés différentes de soufre dans le soufre liquide; en d'autres termes, l'étain liquide doit-il être regardé comme un mélange de deux formes en équilibre dynamique? Ou bien l'action de la chaleur provoque-t-elle une polymérie, c'est-à-dire un changement de la condensation moléculaire?

En vue de faire décider la question par l'expérience, nous avions projeté en particulier de déterminer la loi de variation de la tension superficielle, du pouvoir thermo-électrique, etc..., de l'étain avec la température; dans le cours des recherches bibliographiques préliminaires, nous avons été conduits à étudier plus généralement l'influence de la température sur la variation du poids moléculaire de l'étain.

Les résultats auxquels M. P. Pascal et moi étions arrivés ont

fait l'objet d'une communication préliminaire à la section lilloise de la Société chimique de France en sa séance du 20 mai 1914. Deux mois plus tard, tout était prêt pour l'impression. Absents de nos domiciles pendant la durée de la guerre, nous n'avons retrouvé à notre retour que les cahiers de laboratoire se rapportant à des travaux publiés; nos produits et nos notes relatils aux travaux en cours avaient disparu; il fallait recommencer en entier le travail! Absorbé par d'autres travaux originaux, M. Pascal m'a laissé le soin de reprendre à pied d'œuvre cette étude dont je vais indiquer les résultats.

A la température d'ébullition de l'étain, nous avons pu calculer son poids moléculaire par l'utilisation de la formule de Clapeyron et de la règle de Trouton-de Forcrand. Nous avons déjà eu l'occasion de développer la méthode suivie, nous nous contenterons de mentionner ici les résultats numériques obtenus.

Les tensions de vapeur de l'étain ont été déterminées en fonction de la température par Greenwood (1), dont les résultats s'harmonisent parfaitement avec les nombres plus récents de Ruff et Bergdahl (2). Portant les valeurs suivantes, choisies de manière à jalonner régulièrement le graphique représentatif dans toute son étendue :

$$p_1 = 101 \text{ mm.} \qquad \text{pour : } T_1 = 2243^\circ$$
$$p_2 = 262 \qquad T_2 = 2373$$
$$p_3 = 760 \qquad T_3 = 2543$$

dans l'équation de Dupré :

$$\text{Log } p = \frac{m}{T} + n \text{ Log } T + z$$

on calcule les valeurs que voici des trois constantes m, n et z de cette équation :

$$m = -58001,5$$
$$n = -8,22373$$
$$z = 93,92477$$

La différentiation de l'équation de Dupré donnant :

$$\frac{dp}{dT} = (nT - m)\frac{p}{T^2}$$

nous sommes en mesure de calculer le coefficient angulaire de la tangente à la courbe des tensions de vapeur au point correspondant à la température d'ébullition sous la pression normale. Si maintenant dans la formule de Clapeyron :

$$L = \frac{T}{E} u' \frac{dp}{dT}$$

(1) *Proc. Royal Soc.* [A], 1910, t. **83**, p. 486.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1919, t. **106**, p. 89.

ou prend pour volume de l'unité de masse le volume atomique, nous calculerons la chaleur latente de vaporisation atomique, quantité que nous avons désignée par AL. Nous avons trouvé ainsi :

$$AL = 66^{Cal},785$$

Utilisant la formule empirique qu'il a proposée, M. de Forcrand (1) calcule que :

pour : $T = 2543^\circ$ on a : $K = 26,821$

Et la règle de Trouton donne :

$$ML = KT = 26,821 \times 2543 = 68^{Cal},206$$

La chaleur latente de vaporisation atomique AL est donc sensiblement égale à la chaleur latente de vaporisation moléculaire ML : à la température d'ébullition de l'étain, la molécule de ce métal est donc monoatomique.

CRYOSCOPIE DE L'ÉTAIN AUX HAUTES TEMPÉRATURES

A des températures moins élevées, nous pouvons déterminer le poids moléculaire de l'étain par la méthode cryoscopique. Si dans l'expression analytique de la loi de Raoult :

$$K = M\left(\frac{C}{P}\right)_0$$

on remplace la constante cryoscopique K par sa valeur donnée par la formule de Van't Hoff :

$$K = \frac{0,02\,T^2}{L}$$

on a :

$$M = \frac{0,02\,T^2}{L\left(\frac{C}{P}\right)_0} \qquad (a)$$

Les déterminations de la fusibilité des alliages binaires contenant des proportions connues d'étain nous permettront pour chacune d'elles, de calculer $\frac{C}{P}$ et de tracer la courbe donnant ce coefficient d'abaissement du point de congélation en fonction de la concentration définie par le poids P gr. d'étain dissous dans 100 gr. du dissolvant. A ne considérer que les alliages à faible teneur en étain, le graphique nous permettra de déterminer $\left(\frac{C}{P}\right)_0$, c'est-à-dire le coefficient d'abaissement en solution infiniment diluée. Si la chaleur latente de fusion du dissolvant est connue, nous pourrons calculer M.

(1) *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1648.

C'est ainsi que Dœriuckel (1) ayant déterminé les points de solidification commençante et finissante des mélanges en toutes proportions de *platine* et d'étain, nous avons, pour les alliages contenant moins de 20 0/0 d'étain, déterminé $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ que nous avons trouvé égal à 27,5.

Les déterminations les plus récentes de Day et Sosman, Heycock, etc..., montrent que : T = 2028°, valeur adoptée pour le calibrage des thermomètres et des pyromètres par le Bureau of Standards dont nous utiliserons les travaux relatifs aux points de fusion des métaux. D'après Violle (2) :

$$L = 27^{Cal},2$$

On en déduit que :

$$M = 110$$

Remarquons que Ludwik (3), calculant en particulier la chaleur latente de fusion du platine par la relation :

$$50L = \frac{c}{\alpha} = \frac{E_v}{\gamma}$$

dans laquelle : c, est la chaleur spécifique; α, le coefficient de dilatation; E_v, le module de volume en kilogrammes par millimètre carré; γ, le volume spécifique eu kilogrammes par mètre cube, trouve que :

$$L = 23^{Cal},7$$

Si on adopte cette valeur de L, on trouve :

$$M = 126$$

Les résultats obtenus par Isaac et Tammann (4) dans l'étude de la fusibilité des alliages d'étain et de *fer* mettent en évidence la formation de cristaux mixtes dans les mélanges contenant moins de 20 0/0 d'étain.

L'utilisation de la formule (*a*) n'est légitime que si la dissolution considérée laisse déposer, lors de la congélation, des cristaux du dissolvant pur. Rothmund (5) a établi que si la dissolution laisse déposer des cristaux mixtes, les lois cryoscopiques sont applicables à la condition de définir la concentration du corps dissous dans le dissolvant par la différence entre la composition centésimale p_1 des cristaux qui se déposent à la température t de la solidification commençante et la composition centésimale p_2 des cristaux congelés lors de la solidification finissante à la même température t. En d'autres termes :

$$P = p_1 - p_2$$

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **54**, p. 349.
(2) *C. R.*, 1877, t. **85**, p. 543.
(3) *Zeit. phys. Ch.*, 1914, t. **88**, p. 632.
(4) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **53**, p. 281.
(5) *Zeit. phys. Ch.*, 1897, t. **24**, p. 705.

Dans ce cas, la formule (a) s'écrit :

$$M = \frac{0,02\,T^2}{L\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0} \qquad (b)$$

Nous nous sommes heurté, dans l'utilisation de cette formule, à une difficulté que nous devons examiner, ne fût-ce que pour essayer de déterminer le degré de précision qu'elle nous permet d'atteindre. L'estimation des températures de solidification commençante est généralement aisée, en sorte que p_1 est le plus souvent bien déterminé et, pour réduire la part de l'arbitraire, les calculs ont été faits en prenant toujours les chiffres expérimentaux, dont nous n'avons rejeté que ceux manifestement anormaux. Mais, on ne peut en dire autant des températures de solidification finissante. Dans presque tous les cas examinés au cours de ce travail, la détermination du solidus a présenté de telles difficultés que, sans fournir aucun résultat expérimental, les auteurs se sont contentés d'en tracer les courbes en pointillé. Si cette manière de procéder est susceptible de calmer les susceptibilités thermodynamiques, il n'en est pas moins vrai qu'elle laisse peser sur p_2 une indétermination complète.

Par ailleurs, il faut bien observer que dans les cas où il est possible d'observer les températures de solidification finissante, les résultats obtenus sont entachés d'une erreur provenant du retard thermique présenté par la cristallisation du solidus, en sorte que l'estimation des températures de solidification finissante est toujours trop basse. Il en résulte que p_2 est trop faible, $(p_1 - p_2)$ est surestimé et la valeur calculée de M est trop élevée.

On peut remarquer que deux points de la courbe du solidus (*fig.* 1) sont bien déterminés : l'un A est le point de fusion du dissolvant pur, l'autre N est le point de convergeuce de l'horizontale passant par l'eutectique E et de la courbe MN, lieu des durées de cristallisation de l'eutectique : le calcul de p_2 en fonction de C, a été fait en réunissant ces deux points par une droite. Il s'est trouvé par cette méthode arbitraire qu'ont été partiellement corrigés les effets du retard thermique de la congélation totale de l'alliage. D'ailleurs, p_2 est en général très faible, au moins dans la région utilisable et la cause d'erreur que nous signalons ne peut influer sur la valeur de M que de quelques unités seulement.

C'est, en tout cas, par cette méthode que nous avons calculé p_2 pour les alliages étain-fer à 2,5 ; 5 et 10 0/0 d'étain, alliages dont les températures de solidification commençante sont données par l'expérimentation directe. Nous avons trouvé ainsi :

$$\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 9,3$$

Le fer pur, contenant seulement de 1 à 3 dix-millièmes d'impuretés, fond à 1530° centigrades, soit 1803° absolus.

Les déterminations expérimentales de la chaleur latente de fusion du fer les plus récentes et les mieux ordonnées sont celles de

Schmidt (1) qui a trouvé :

$$L = 59 \text{ Cal.}$$

On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 1803 \times 1803}{59 \times 9,3} = 118$$

L'étude de la fusibilité des alliages *nickel*-étain qui en a été faite

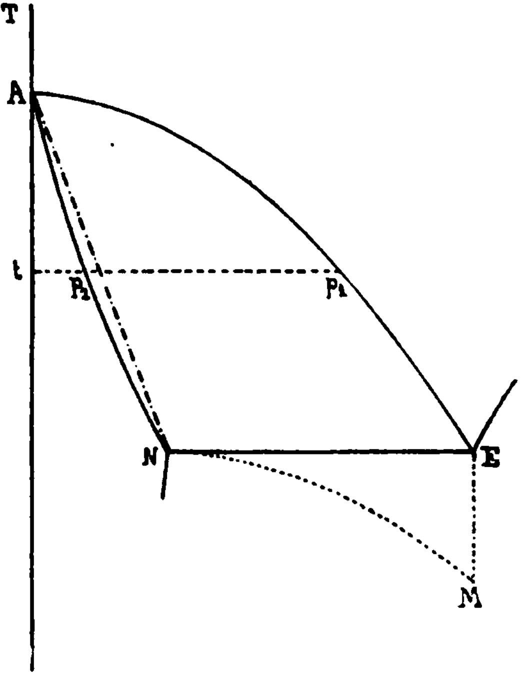


Fig. 1.

par Voss (2) met ici encore en évidence la précipitation de cristaux mixtes lors de la solidification des alliages contenant moins de 31,5 0/0 d'étain. Des températures de solidification commençante et finissante de ces alliages à 10, 20 et 30 0/0 d'étain, on déduit :

$$\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 10,07$$

Le nickel fond à 1452° centigrades, soit 1725° absolus.
Les déterminations de Wüst (3) donnent :

$$L = 56 \text{ Cal.}$$

On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 1725 \times 1725}{56 \times 10,07} = 105$$

(1) *Métallurgie*, 1910, t. 7, p. 164.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 57, p. 35.
(3) *Ver. deutsch. Ing. Forchungsarb.*, n° 204, 1918.

Notons que, d'après les recherches de Ludwik :

$$L = 51^{Cal},5$$

ce qui conduit à :

$$M = 114,7$$

Les alliages de *manganèse* et d'étain présentent les mêmes particularités, lorsque, bien entendu, leur teneur en étain est faible. Des résultats expérimentaux publiés par Williams (1), on déduit :

$$\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 5,4$$

Les déterminations les plus récentes du point de fusion du manganèse sont assez discordantes puisque leurs résultats varient de 1225 à 1290° centigrades ; nous avons adopté 1228° centigrades, soit 1501° absolus, valeur généralement admise.

La chaleur latente de fusion du manganèse n'ayant fait l'objet à notre connaissance d'aucune détermination expérimentale, nous l'avons calculée d'après la règle de Richards (2) :

$$\frac{AL}{T} = 2,1$$

A, désignant le poids atomique de l'élément considéré. La formule (*b*) devient :

$$M = \frac{0,02\,TA}{2,1\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0}$$

Remplaçant les lettres par leurs valeurs numériques, on trouve que : M = 145, résultat auquel il ne faut attribuer qu'une valeur relative, étant donnée l'imprécision des données numériques qui entrent dans son calcul.

Zemczuzny et Bélynsky (3) ont montré que les points de solidification commençante des alliages *cobalt*-étain, renfermant de 0 à $20^{at},5$ 0/0 d'étain s'alignaient sur un segment de droite partant du point de fusion du cobalt pour aboutir au point de fusion du mélange eutectique : on n'observe pas la formation de cristaux mixtes. $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ peut dès lors se calculer simplement à l'aide de deux observations donnant l'une : C′ et P′ et l'autre : C″ et P″

$$\left(\frac{C}{P}\right)_0 = \frac{C''\frac{C'}{P'} - C'\frac{C''}{P''}}{C'' - C'} = \frac{C''C'(P'' - P')}{P'P''(C'' - C')}$$

On trouve ainsi :

$$\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 8,3$$

La température absolue de fusion du cobalt est 1751°.

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **55**, p. 24.
(2) *Métallurgical Calculations*, t. **1**, p. 58.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **59**, p. 364.

D'après la règle de Richards :

$$L = \frac{2,1 \times 1751}{58,97}$$

On a donc, tout calcul fait :

$$M = 120$$

L'étude des alliages *cuivre*-étain a fait l'objet de la part d'Heycock et Neville (1) d'un travail soigné. A l'aide des courbes de fusibilité tracées par ces auteurs, nous avons pu calculer $\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0$ que nous avons trouvé égal à 7,2.

Température absolue de fusion du cuivre : 1356°.

D'après les déterminations expérimentales de Richards (2) :

$$L = 43 \text{ Cal.}$$

On trouve :

$$M = 118$$

La fusibilité des alliages *or*-étain a été étudiée par Vogel (3). Des résultats numériques publiés, on déduit :

$$\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 20,1$$

La température absolue de fusion de l'or est de 1336°.

D'après Crompton, la chaleur latente de fusion de ce métal est de 16 cal. On déduit :

$$M = 111$$

Remarquons que si on adopte la valeur : L = 14,7 donnée par Ludwik, on a :

$$M = \frac{0,02 \times 1336 \times 1336}{20,1 \times 14,7} = 120$$

Il nous a été impossible d'utiliser les résultats obtenus par Hindrichs (4) dans son étude sur la fusibilité des alliages *chrome*-étain, les déterminations effectuées étant trop peu nombreuses et d'ailleurs incohérentes.

D'après les recherches de Pétrenko (5), l'*argent* et l'étain forment une série de cristaux mixtes renfermant 27 0/0 d'étain et se dédoublant par refroidissement en la combinaison Ag^3Sn et d'autres cristaux mixtes titrant 17 0/0 d'étain. Des tableaux numériques donnés par l'auteur, on déduit :

$$\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 12,4$$

Température absolue de fusion de l'argent : 1233°,5.

(1) *Phil. trans. R. Soc.* [A], 1904, vol. **202**, p. 1.
(2) *Zeit. phys. Ch.*, 1903, t. **42**, p. 620.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. **46**, p. 60.
(4) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **59**, p. 416.
(5) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **53**, p. 201.

D'après les déterminations expérimentales de Person (1) :

$$L = 21^{Cal},1$$

La formule (*b*) donne dès lors :

$$M = 116$$

Remarquons ici encore que si on adopte la valeur :

$$L = 19^{Cal},7$$

donnée par Lndwik, on a :

$$M = 124$$

La fusibilité des alliages *magnésium*-étain a été étudiée simultanément par Kurnakow-Stépanow et par Grube. Des déterminations de Grube (2) en particulier, on peut calculer $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ que nous avons trouvé égal à 1,96.

La température absolue de fusion du magnésium est 924°. Déterminant la chaleur latente de fusion de ce métal, Roos (3) trouve :

$$L = 72 \text{ Cal.}$$

D'après l'équation (*a*) :

$$M = 121$$

Williams (4) a montré que les alliages *antimoine*-étain forment une série continue de cristaux mixtes contenant de 0 à 4 atomes 0/0 d'étain ; les résultats numériques donnés nous ont montré que :

$$\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 3,23$$

L'antimoine pur fond à 630° centigrades, soit à 903° absolus. D'après les expériences de Lascenko (5) :

$$L = 40^{Cal},5$$

On a donc :

$$M = 125$$

L'étude thermique des alliages d'*aluminium* et d'étain a montré à Gwyer (6) qu'il ne se formait pas de cristaux mixtes lors de la cristallisation de ces alliages, quelles que soient leurs teneurs relatives en étain et en aluminium. Il nous a été facile de calculer $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ que nous avons trouvé égal à 0,55. La température absolue de fusion de l'aluminium est : $658 + 273 = 931°$. D'après les recherches

(1) *Ann. Chim. Phys.* (3), 1848, t. **24**, p. 136.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. **46**, p. 76.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1916, t. **94**, p. 329.
(4) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **55**, p. 12.
(5) *Ann. Inst. Don.*, 1914, t. **3**, p. 59.
(6) *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. **49**, p. 311.

de Greenwood (1), la chaleur latente de fusion de ce métal est 26 calories.

On a donc :

$$M = 121$$

Toute cette partie de notre travail démontre nettement que toutes les températures supérieures à 630° centigrades, la moléc d'étain est monoatomique. Cette conclusion n'est légitime que si molécule dissolvante est monoatomique à sa température de fusi Nous avons démontré (2) qu'il en était bien ainsi pour l'antimoir l'argent et l'or, seuls parmi les éléments fondant à une températu supérieure à 630°, pour lesquels il nous a été possible d'étudier variations de la condensation atomique dans de larges limites température et particulièrement dans les parages du point de fusi

Cryoscopie de l'étain aux températures moyennes.

Aux températures inférieures à 630°, la molécule d'étain para éprouver, comme nous allons le voir, une condensation d'autar plus accentuée que la température est plus basse.

Biltz et Mecklenburg (3) ont montré que les points de solidification commençante des mélanges *Tellure*-étain, renfermant de à 14 0/0 d'étain, s'alignaient sur un segment de droite qui, partar du point de fusion du tellure (455°), aboutit au point de fusion du mélange eutectique (411°); on n'observe pas la formation de cristaux mixtes. Dès lors :

$$\left(\frac{C}{P}\right)_0 = \frac{455 - 411}{16,279} = 2,70$$

La température absolue de fusion du tellure est de 724°. D'après Richards, la chaleur latente de fusion du tellure est de 19 calories. On a donc tout calcul fait :

$$M = 206,6$$

Les études publiées simultanément par Van Klooster (4) d'une part et par Reinders et de Lange (5) de l'autre, sur les mixtes *iode*-étain, montrent que si à de l'iode fondu on ajoute des quantités d'étain variables, mais comprises entre 0 et 12^{at},06 0/0 en poids du mélange total, le lieu des points de solidification commençante est, ici encore, un segment de droite qui, partant du point de fusion de l'iode (113°,5), aboutit à l'eutectique fondant à 79°,6. On calcule aisément, dans ces conditions, que : $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 1,12$.

D'après Person, la chaleur latente de fusion de l'iode est de 11^{Cal},7. On a donc :

$$M = 180,3$$

(1) *Rep. Brit. Ass.*, 1911, p. 343.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 463.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1909, t. **64**, p. 226.
(4) *Zeit. anorg. Ch.*, 1913, t. **79**, p. 223.
(5) *Zeit. anorg. Ch.*, 1913, t. **79**, p. 232.

On sait que, à sa température de fusion, la molécule d'iode est biatomique. Le poids moléculaire réel de l'étain est donc le double du poids moléculaire apparent ainsi déterminé dans l'iode fondant, soit : 360,6 à la température de 114° centigrades.

TONOMÉTRIE ET TENSIONS SUPERFICIELLES.

Nous avons pu compléter ces résultats cryoscopiques en utilisant les données fournies par les méthodes tonométriques et de la tension superficielle.

1° Tonométrie de l'étain dans le mercure. Si on désigne par :

M, le poids moléculaire de la substance dissoute,

T, la température absolue d'ébullition du dissolvant pur,

L_2, la chaleur latente de vaporisation du dissolvant,

P, le poids de substance fixe dissous dans 100 gr. de dissolvant,

f, la tension de vapeur du dissolvant pur, en millimètres de mercure,

f', la tension de vapeur du même dissolvant lorsqu'il renferme une substance fixe en dissolution,

$\frac{df}{dT}$, le rapport entre l'accroissement de la tension de vapeur et l'accroissement de température,

ces grandeurs sont reliées, d'après Raoult, par la relation :

$$M = \frac{0{,}02\,T^2}{L_2} \frac{\frac{df}{dT}}{f} \frac{P}{\frac{f-f'}{f}}$$

Les tensions de vapeur des amalgames d'étain ont été déterminées par Hildebrand, Forster et Beebe (1) qui donnent, à la température de 324° centigrades, les valeurs du rapport $\frac{f'}{f}$ en fonction de la concentration du liquide en étain. Traçant la courbe obtenue en portant en ordonnées les valeurs de $\frac{P}{1-\frac{f'}{f}}$ et en abscisses les valeurs de P, l'ordonnée à l'origine de cette courbe nous donnera la valeur correcte de la diminution de tension de dissolution. Nous avons trouvé ainsi :

$$\left(\frac{P}{1-\frac{f'}{f}}\right)_0 = 116$$

D'après Smith et Menzies (2), la courbe des tensions de vapeur du mercure en fonction de la température s'exprime par la formule :

$$\log f = 9{,}9073436 - \frac{3276{,}628}{T} - 0{,}6519904 \log T$$

montrant que pour : $T = 597°$ on a : $f = 406^{mm},4$

(1) *Am. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 545.
(2) *Am. chem. Soc.*, 1910, t. **32**, p. 1434.

La différenciation de l'équation précédente donne à 597° absol

$$\frac{df}{dT} = 8,16$$

La température absolue d'ébullition du mercure est 630°. chaleur latente de vaporisation de ce métal, calculée par Smith Menzies à l'aide des tensions de vapeur, est de 70^{Cal},23. Avec données numériques, la formule de Raoult donne :

$$M = 263,25$$

A 324° centigrades, le poids moléculaire de l'étain est netteme supérieur au poids atomique. Hildebrand, Forster et Beebe f observer, dans leur mémoire, que « dans le cas des amalgam « d'étain. les écarts avec la loi de Raoult sont très grands « conduisent à penser que la molécule d'étain est plus comple « que Sn^2 ». Nous avons précisé cette conclusion.

2° La détermination de la tension superficielle de l'étain à u température donnée nous permet de calculer son poids molécula à cette température. Si on désigne par :

M, le poids moléculaire d'un liquide,

d, la densité de ce liquide,

γ, la tension superficielle exprimée dans le système CGS, e dynes-cm,

τ, la différence entre la température critique et la température d l'observation de γ et de *d*,

ces grandeurs sont liées, d'après la loi de Eötvös-Ramsay e Shields, par la relation :

$$\gamma \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = K(\tau - a)$$

K et *a* étant des constantes. D'après Ramsay et Shields :

K = 2,12 en moyenne. *a* est toujours à peu près égal à 6.

D'après les calculs de Van Laar (1), la température critique de l'étain serait de 3730° absolus.

D'autre part, utilisant la méthode de la grandeur des gouttes, Siedentopf (2) a déterminé γ à des températures comprises entre le point de fusion de l'étain et 432° centigrades. Voici, réunies en un tableau, les données numériques fournies par son mémoire et les valeurs calculées de M qui y correspondent :

Température de l'observation	γ	*d*	M
232°	612,1	6,98	261,1
283°	603,9	6,943	259,0
296°	600,9	6,933	258,9
432°	588,5	6,846	246,2

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1918, t. **104**, p. 137.
(2) *Wied. ann.*, 1897, t. **61**, p. 255.

Quincke (1), employant la méthode de la pesée des gouttes, attribue à γ la valeur de 587,1 au point de fusion de l'étain. On a donc :

$$M = 276,9$$

Plus récemment, Hogness (2) a apporté à l'étude des tensions superficielles de l'étain une contribution sérieuse. Voici les valeurs de γ qu'il a obtenues aux températures t, la 1e colonne indique les poids moléculaires calculés :

t	γ	d	M
362°	530	6,99	303,6
319°	519	6,95	318,0
396°	520	6,89	302,8

il ne nous a pas été possible d'utiliser les résultats de Grunmach (3) qui donne la préférence à la méthode des ondes capillaires, méthode difficile à employer avec précision et faussée par ce fait que les expériences étant exécutées dans l'air, les surfaces métalliques sont souillées par de l'oxyde.

Le travail de Smith (4) n'est pas non plus à l'abri de toute critique. L'auteur fait déprimer le métal par un tube de carbone, de diamètre intérieur connu, et mesure la dépression, soit après solidification, soit par enfoncement d'un fil isolé jusqu'à contact électrique, mais il ne fit aucune correction pour l'angle de contact, lequel est certainement plus grand que zéro, de sorte que les résultats sont trop bas. D'ailleurs, l'auteur détermine la tension superficielle de l'étain à des températures comprises entre 750° et 800° : dans cet intervalle, la molécule est certainement monoatomique. D'après les déterminations de M. P. Pascal et moi, la densité du métal est 6,702 à 775°. Si, dans la formule de Eötvös, on introduit la valeur de γ donnée par Smith, on calcule que la température critique de l'étain serait située à 2575° abs. ; elle serait presque identique à la température d'ébullition de ce corps (2543°) telle qu'elle résulte des déterminations si concordantes de Greenwood d'une part, de Ruff et Bergdahl de l'autre, et singulièrement différente de la valeur calculée par Van Laar (3730°). Il y a donc dans ces déterminations de Smith une erreur manifeste.

Si on représente tous ces résultats par un graphique (*fig.* 2) obtenu en portant les températures en abscisses et les poids moléculaires correspondants en ordonnées, on observe que les valeurs de M déduites des observations des tensions superficielles forment une constellation traversée par la droite qui, joignant les points fournis par la cryoscopie de l'étain dans l'iode et le tellure, passe sensiblement à l'extrémité de l'ordonnée représentative du résultat des observations tonométriques dans le mercure.

Les examens cryoscopiques de l'étain en dissolution dans les

(1) *Pogg. Ann.*, 1868, t. **135**, p. 642.
(2) *Am. chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 1621.
(3) *Ann. physik.*, 1900, t. **3**, p. 660.
(4) *Meetting of the Institute of metals London*, 1914.

éléments usuels et tonométrique dans le mercure bouillant, con binés avec la formule de Van't Hoff, la détermination des tensio de vapeur (loi de Clapeyron), comparée avec la règle de Trouto de Forcrand, la loi des constantes capillaires d'Eötvös-Ramsa

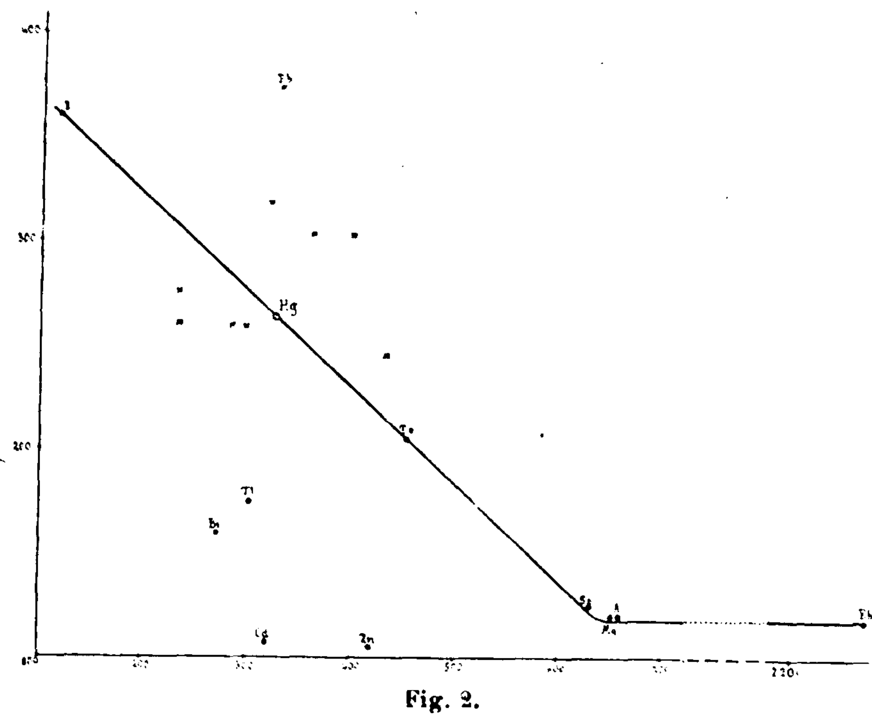


Fig. 2.

donnent, malgré la diversité des méthodes, des résultats très concordants.

Dans leur ensemble, tous ces résultats montrent que l'histoire thermique de l'étain depuis 100° jusqu'au point d'ébullition, soit 2270° centigrades, est la suivante : l'édifice moléculaire de l'étain, sensiblement triatomique vers 115°, subit, lorsque la température s'élève, une dépolymérisation progressive qui amène la molécule liquide à n'être plus formée que d'un seul atome lorsqu'elle atteint la température de 620° environ, température à partir de laquelle cette molécule reste invariablement monoatomique jusqu'à l'ébullition. Ainsi s'explique la particularité remarquable offerte par la courbe de dilatation de l'étain de présenter un point d'inflexion très marqué aux environs de 630°.

Anomalies cryoscopiques.

La cryoscopie de l'étain dans le plomb, le zinc, le cadmium, le bismuth et le thallium présente cependant des anomalies que nous devons signaler.

L'étude thermique des alliages de *plomb* et d'étain est l'une des plus aisées à entreprendre, à cause du point de fusion relativement bas des deux constituants; elle conduit à des résultats

remarquablement simples qu'aucun phénomène secondaire ne vient troubler. Malgré ces circonstances heureuses, l'histoire de cette étude est encombrée d'un grand nombre de travaux dont les conclusions sont le plus souvent inexactes.

Les nombres donnés par Wiesengrund (1) et par Kapp (2) sont entachés d'une erreur grave, car le plomb dont ils se sont servis n'était certainement pas pur (point de fusion : 321° au lieu de 327°). Les déterminations de Stoffel (3) sont trop peu nombreuses pour qu'il soit possible d'en faire état. Les résultats de Degens (4) se traduisent par une courbe dont il faudrait attribuer les irrégularités à la formation d'un composé défini de plomb et d'étain; nous ne citerons pour mémoire les travaux anciens de Rudberg, Guthrie, Weld, etc.., que pour en tirer cette conclusion que le labeur dépensé par ces savants ne permet même pas de tracer avec sécurité le lieu des points de solidification commençante. Quant à la courbe du solidus, Degens annonce que les cristaux mixtes, déposés lors de la solidification des alliages riches en plomb, contiennent de 0 à 12 0/0 d'étain : des recherches récentes et mieux conduites montrent que ce fait n'est pas tout à fait exact.

Des diagrammes plus complets ont été établis par Rosenhain et Tucker (5), Mazotto (6), Guertler (7), mais les résultats en sont ici encore assez contradictoires : tour à tour, un phénomène de recalescence, attribué à une transformation allotropique de la solution solide, est affirmé ou nié. Il faut arriver enfin à Parravano et Scortecci (8) pour connaître avec certitude : 1° que le diagramme de fusion ne comporte plus qu'un coude eutectique à 181°, les irrégularités observées devant être attribuées à un phénomène de sursaturation; 2° l'existence de solutions solides, contenant de 0 à 14,5 0/0 d'étain, au voisinage du plomb pur.

Corrigés de l'influence des cristaux mixtes, les résultats de Heycock et Neville (9) permettent de calculer $\left(\frac{C}{p_1-p_2}\right)_0$ que nous avons trouvé égal à 4,85.

La température de fusion du plomb est 327°4 centigrades, soit 600°4 absolus.

La chaleur latente de fusion de ce métal a suscité, elle aussi, un grand nombre de déterminations de la part de Rudberg, Person, Mazotto, Spring, Robertson. Nous avons adopté la valeur : $L = 5^{\text{Cal}},37$, donnée par Person, à cause de la garantie de pureté de l'échantillon de plomb utilisé dans cette recherche. On a donc :

$$M = 276,8$$

(1) *Wied. Ann.*, 1894, t. **52**, p. 777.
(2) *Dissertation*, 1901, Königsberg.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **53**, p. 138.
(4) *Zeit. anorg. Ch.*, 1909, t. **63**, p. 207.
(5) *Phil. trans. R. soc.* [A], 1908, t. **89**, p. 209.
(6) *Mém. Inst. Lombardo*, 1886, t. **16**, p. 1.
(7) *Métallographie*, p. 736.
(8) *Gazz. chim. ital.*, 1920, t. **50**, p. 83.
(9) *Journ. chem. Soc.*, 1892, t. **61**, p. 908.

Nous avons montré que, au point de fusion, le poids molécul du plomb est d'environ 280. Corrigée de cette influence, cette val de M devient :

$$\frac{276,8 \times 280}{207,2} = 374,0$$

Lorenz et Plumbridge (1) ont montré qu'il se précipitait du zi pur lors de la solidification commençante des alliages de *zinc* d'étain à haute teneur en zinc. Nous pouvions dès lors utilis avec sécurité les déterminations cryoscopiques de Heycock Neville (2) qui nous ont conduit à admettre que $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 3,$

D'après Waidner et Burgess, Holborn et Henning, etc..., le zi pur fond à 419°,4; la chaleur latente de fusion de ce métal est 28^{Cal},13 suivant Person. D'après ces données :

$$M = 105$$

Nous ne citerons que pour mémoire les travaux de Kapp et Stolfel (3) sur la fusibilité des mélanges de *cadmium* et d'étain, c les courbes de solidification finissante n'y sont même pas amo cées. C'est grâce à Lorenz et Plumbridge (4) que nous connaisson dans les alliages riches en cadmium, l'existence de cristaux mixte contenant de 0 à 0^{at},8 0/0 d'étain. Corrigés de cette donnée, l chiffres de Heycock et Neville (5) nous ont montré que :

$$\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 4,78$$

Le cadmium fond à 321° centigrades, soit 594° absolus. D'aprè Person : L = 13^{Cal},7. On déduit tout calcul fait, que :

$$M = 107$$

L'étude thermique des binaires étain-*thallium* a été faite pa Kurnakow et Puschin (6) qui n'ont porté leur attention que sur le températures de solidification commençante. Cette étude a ét complétée en 1919 par Fuchs (7); d'après cet auteur, les alliage riches en thallium laissent déposer par refroidissement des cris taux mixtes contenant de 0 à 27 atomes 0/0 d'étain. Nous avon essayé, en corrigeant les résultats de Kurnakow et Puschin d l'influence des cristaux mixtes, de calculer $\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0$ que nou avons trouvé égal à 5,2 environ.

La température absolue de fusion du thallium est 574°,7. D'aprè

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1913, t. **83**, p. 229.
(2) *Chem. Soc. trans.*, 1897, t. **71**, p. 392.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **53**, p. 138.
(4) *Zeit. anorg. Ch.*, 1913, t. **83**, p. 236.
(5) *Chem. Soc. trans.*, 1892, t. **61**, p. 901.
(6) *Zeit. anorg. Ch.*, 1902, t. **30**, p. 102.
(7) *Zeit. anorg. Ch.*, 1919, t. **107**, p. 308.

les déterminations de Robertson, L = 7^Cal,2 (Ludwig donne 7Cal et Roos : 7^Cal,38). On a donc tont calcul fait :

$$M = 176,1$$

Lepkowski (1) a observé que lors de la solidification des alliages d'étain et de *bismuth* riches en bismuth, les premiers cristaux formés étaient de bismuth pur. Les nombres de Heycock et Neville (2) donnent alors :

$$\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 3,48$$

Pour le bismuth :

$$T = 271 + 273 = 544°$$

La chaleur latente de fusiou est de 12^Cal,64 d'après Person et de 12^Cal,40 d'après Mazotto. On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 544 \times 544}{12,5 \times 3,48} = 136$$

Nous avons montré que, au point de fusion, le poids moléculaire du bismuth est égal à environ 245, nombre nettement supérieur au poids atomique 208. Le poids moléculaire réel de l'étain, cryoscopé dans le bismuth, serait donc : $\frac{136 \times 245}{208}$ soit 160,1 à 271° centigrades.

Il aurait été intéressant de compléter cette etude en utilisant d'antres solvants fusibles à basses températures et dont nous connaissons maintenant la condensation moléculaire au point de fusion. Mais les travaux de Mathewson, sur les alliages *sodium*-étain (3); de Smith, sur les alliages *potassium*-étain (4); de Masing et Tammann, sur les alliages *lithium*-étain (5); de H. Pélabon, sur les mixtes *soufre*-étain et *sélénium*-étain (6); et les recherches particulièrement serrées de Van Heteren (7), sur la fusibilité des *amalgames* à très faibles concentrations en étain, montrent que, dans tous ces cas, la courbe de fusibilité commençante s'élève constamment à partir du point de fusion du dissolvant, sans présenter d'ordonnée minima, lorsque croît la teneur en étain du système. Dans tous ces cas, seuls les derniers cristaux qui se précipitent lors de la congelation des solutions étendues, sont constitués par du dissolvaut pur. Les lois cryoscopiques n'ont plus de sens, car suivant l'expression même de Raoult : « la coudition essentielle de leur validité n'est pas remplie ».

Limitée pour cette raison aux seuls dissolvants indiqués, cette dernière partie de notre étude nous conduit aux remarques sui-

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **59**, p. 286.
(2) *Chem. Soc. trans.*, 1892, t. **61**, p. 896.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. **46**, p. 94.
(4) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **56**, p. 131.
(5) *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. **67**, p. 193.
(6) *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 1147.
(7) *Zeit. anorg. Ch.*, 1904, t. **42**, p. 129.

vantes. Le plomb paraît jouer le rôle de métal associant vis-à-vis de la molécule d'étain; le thallium, le bismuth, le zinc et le cadmium nous apparaissent au contraire comme des métaux dissociants de cette molécule. Nous avons démontré que les molécules du zinc et du cadmium sont monoatomiques à leur point de fusion (1) : il est à observer que ces deux métaux imposent leur structure élémentaire à l'étain dissous. Nous espérons pouvoir préciser ces conclusions particulières lorsque nous en aurons terminé avec l'étude cryoscopique du cuivre que nous poursuivons en ce moment.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 3. — Remarques sur la proposition d'établissement d'un étalon thermochimique secondaire; par M. W. SWIETOSLAWSKI.

(17.11.1924.)

M. P. E. Verkade et J. Coops (2) ont publié dernièrement un mémoire contenant la détermination la plus précise de la chaleur de combustion de l'acide salicylique et en même temps la proposition de choisir cette substance comme étalon secondaire dans la thermochimie des composés organiques.

Quoique le travail mentionné possède une courte note historique sur l'établissement de l'étalon primaire dans la thermochimie, il me semble pourtant nécessaire de la compléter et de la rectifier dans quelques détails.

Note historique.

C'est en 1907 et 1908 qu'Emil Fischer et Wrede (3) ont soulevé la question de donner aux thermochimistes des valeurs fondamentales de la chaleur de combustion de trois (1904) ou de deux (1908) substances, qui serviraient de point de départ dans la détermination de la chaleur de combustion de substances organiques.

Les deux auteurs n'avaient pas l'intention d'établir des étalons thermochimiques, ils n'avaient pas non plus fait remarquer que la méthode de combustion doit être la seule admissible pour déterminer la constante de la bombe calorimétrique (sauf le cas de la vérification de nombres fondamentaux). En même temps existait pourtant aussi la méthode électrique du calibrage des appareils calorimétriques élaboré par la *Phys. Techn. Reichsanstalt.*

Après le travail cité, MM. Roth, Auwers et Eisenlohr publièrent un mémoire confirmant les mesures de E. Fischer et Wrede. Ils employèrent la méthode de combustion et celle de calibrage par voie électrique.

En 1914, j'ai publié dans la langue russe les résultats de mes

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 605.
(2) P. E. Verkade et J. Coops, *Rec. tr. ch.*, 1924, t. 4, p. 561.
(3) E. Fischer et Wrede, *Ber. Acad. Ber.*, 1904, p. 687; 1908, p. 129.

recherches exécutées dans le laboratoire thermochimique de M. Louguinine à Moscou. C'est dans ce mémoire, que j'ai accentué pour la première fois l'urgence d'établir un étalon thermochimique. J'ai fait remarquer en même temps le rôle de nombreuses corrections calorimétriques et particulièrement thermométriques, qui influent considérablement sur la précision des mesures thermochimiques.

Après un échange de lettres avec M. Fischer, je me suis rendu à Berlin (juin 1914) pour discuter personnellement la proposition d'établissement d'un étalon thermochimique par un Congrès international.

Nous fûmes d'accord avec M. Fischer sur la plupart des questions discutées et surtout sur ce que la concordance de données dans la thermochimie ne peut être atteinte qu'en choisissant une seule substance comme étalon thermochimique.

C'est alors aussi que nous convînmes de faire la proposition de choisir l'acide benzoïque, comme étalon unique dans la thermochimie au prochain Congrès international de la chimie, qui devait avoir lieu, en 1915, à Pétersbourg.

La guerre interrompit l'exécution des travaux, qui devaient être faits pour éclaircir la discordance entre la chaleur de combustion de l'acide benzoïque déterminée par Fischer et Wrede et par moi. Ce fut aussi la cause du délai dans la publication de mes recherches dans une langue plus accessible à la majorité des savants.

Ce n'est qu'en 1917 à peine, que j'ai pu renouveler pour la seconde fois ma proposition dans le *Journ. de la Soc. chim. américaine* (1), en la complétant de nouvelles recherches.

Enfin j'ai formulé au nom de la *Soc. chim. de Pologne* la dite question à la 1re Conférence de l'Uuion Internationale de la Chimie pure et appliquée tenue à Rome en 1920. Cette proposition et l'avant-projet d'établissement de l'étalon thermochimique, qui étaient présentés par un de nos délégués en 1921 à Bruxelles furent discutés par deux Conférences et la question était résolue par unanimité en 1922 par la Conférence tenue à Lyon.

M. Verkade était présent à cette Conférence et ne souleva nulle objection.

De même nulle autre proposition à ce sujet n'eut lieu jusqu'à préseut, ce qui me permet d'affirmer que je ne fus pas isolé à croire, que l'établissement d'un étalon thermochimique unique était tout à fait suffisant et conforme au but auquel il devait servir. Vu les circonstances citées, je ne trouvais pas nécessaire de présenter de preuves supplémentaires, pour convaincre qui que ce soit de l'utilité du choix d'une et non de deux ou plusieurs substances comme étalon thermochimique.

Voilà pourquoi il me semble que l'opinion de M. Verkade que : « We must not forget to mention here, that a single investigator has consciously aspired to this resuit. Swietoslawski in the last few years has repeatedly expressed the opinion that only one single substance need be available as a standred substance, without, however ever giving a detailed statement for this opinion » est inexacte.

(1) W. Swietoslawski, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1917, t. 39, p. 2595.

Mais puisque la proposition de M. Verkade fut faite, je me vois obligé d'examiner en détails la question d'établissement d'un étalon secondaire.

Le rôle d'un étalon dans la thermochimie.

L'étalon thermochimique une fois établi nous permet d'exécuter le calibrage des appareils calorimétriques avec la plus grande précision et garautit à l'avenir la concordance entre les mesures faites par différents auteurs et dans différentes conditions d'expériments. Aucune autre méthode ne donne pareille assurance d'avoir exprimé la chaleur de combustion des composés organiques et des combustibles avec la précision exigée (c'est-à-dire 0,05 0/0 pour les mesures scientifiques et 0,1-0,2 0/0 pour les mesures techniques).

Il est clair que la question serait résolue, si tous les laboratoires scientifiques et techniques étaient pourvus des quantités suffisantes de l'acide benzoïque garanti pur et si on pouvait éviter le risque, que l'échantillon de l'acide benzoïque ne devienne impur ou humide, grâce au mauvais emballage ou à quelque autre cause accidentelle, ce qui occasionne des erreurs du calibrage de l'appareil calorimétrique.

Ce sont là les causes qui ont poussé M. Verkade à formuler sa proposition d'établissement d'un étalon secondaire dans la thermochimie.

Mais ces objections peuvent être constatées dans tous les cas où il s'agit des mesures physico-chimiques et le devoir de chaque observateur est de trouver tous les moyens possibles pour éviter les erreurs accidentelles dans les mesures executées. En ce qui concerne le calibrage de la bombe, la seule proposition qu'on pourrait faire aux auteurs qui publient leurs travaux concernant la chaleur de combustion de substances organiques ou de combustibles, consisterait à prouver la pureté de l'échantillon de l'acide benzoïque en faisant tout leur possible pour éviter les erreurs accidentelles.

Les moyens d'exécuter le contrôle peuvent être différents. On peut se servir de deux ou de plusieurs échantillons de l'acide benzoïque garanti pur, préparé pour le moment par le Bureau of Standart, par Merck, par Kahlbaum et dernièrement par Poulenc Frs. On peut cependant préparer aussi l'acide benzoïque soi-même et le comparer à l'échantillon type. Enfin on peut encore se servir d'une autre méthode, en faisant les combustions d'une substance quelconque dont la chaleur de combustion et le rapport de cette chaleur et de celle de l'acide benzoïque sont parfaitement connus. Selon les argumentations de M. Verkade ce moyen de contrôle serait uniquement sûr. M. Verkade croit qu'il est préférable de comparer les chaleurs de combustion de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique, que d'en faire autant avec deux échantillons de l'acide benzoïque, dont l'un serait d'une pureté garantie par le Bureau de Standard ou par quelque personnage compétent, l'autre pourrait être fourni par une maison de commerce quelconque.

Je ne trouve pas l'idée mauvaise, mais je suis loin de croire que

cette méthode soit uniquement acceptable et qu'il y ait là une raison suffisante pour introduire un étalon secondaire dans la thermochimie.

Peut-être suffirait-il d'exprimer le vœu suivant : Il est désirable que les auteurs qui publient des travaux concernant la chaleur de combustion des composés organiques et des combustibles, exécutent le contrôle de la pureté de l'étalon thermochimique (l'acide benzoïque) en déterminant le rapport des accroissements de la température du calorimètre produits par la combustion d'un gramme de l'acide benzoïque et d'une autre substance qui a été parfaitement examinée au point de vue thermochimique.

Pour le moment on pourrait se servir par exemple des substances suivantes :

		Rapport : $\frac{\text{Substance}}{C^6H^5CO^2H}$
Acide salicylique	5242	0,82891
Naphtalène.......	9612	1,51992
Sucre de canne	3945	0,62381

Cette proposition serait acceptable car elle garantit suffisamment la précision exigée dans les mesures calorimétriques contemporaines.

Mais si on pouvait être d'accord avec M. Verkade qu'au lieu de se servir de plusieurs substances pour examiner la pureté de l'acide benzoïque on en choisisse une seule, supposons par exemple l'acide salicylique dont la chaleur de combustion fut déterminée avec tant de soin par cet auteur, il n'en résulte point qu'il soit nécessaire et même possible d'accepter la proposition de nommer l'acide salicylique ou quelque autre substance étalon thermochimique secondaire.

Maintenant voici les objectious qui me paraissent assez convaincantes, pour ne pas me ranger à l'avis de M. Verkade.

La résolution de l'Union internationale de la chimie pure et appliquée, par laquelle fut établi l'étalon thermochimique, a donné le moyen d'atteindre la concordance de mesures de la chaleur de combustion des substances organiques et des combustibles. L'étalon est donc à présent la base unique pour la détermination précise de la constante de la bombe calorimétrique. Mais la valeur de la chaleur de combustion, comme chaque constante, a un caractère provisoire, qui change avec le temps conformément aux progrès de la chimie et de la physique.

La résolution de l'Union recommande aux auteurs qui publient des données concernant la chaleur de combustion des substances organiques ou des combustibles d'indiquer toujours la valeur adaptée par eux pour la chaleur de combustion de l'étalon (acide benzoïque) pour qu'on puisse introduire des corrections si la valeur acceptée par l'Union change.

La science contemporaine nous a prouvé que la surface de chaque cristal est couverte par différents corps adsorbés ; nous savons aussi que son intérieur contient de petites quantités de liquide servant à cristalliser la substance.

Quoique nous nous efforçons déjà en ce moment d'amoindrir les

impuretés autant que possible, il est pourtant probable que so peu la science nous donnera le moyen de déterminer exacteme les quantités d'impuretés qui restent encore dans chaque échan tillon de la substance purifiée.

Il est évident que cette valeur changera si on nous donne l'avenir de meilleures méthodes de mesure ou si on améliore le moyens de purification de la substance servant d'étalon.

L'acide benzoïque ainsi que toute autre substance qui sert exécuter le calibrage de différents appareils physiques (par ex. KC servant au calibrage de l'appareil de conductibilité électrique doivent être examinés toujours avec le plus grand soin.

Il n'est pas à douter que les recherches prochaines amèneront d grands progrès dans ce domaine de la science, mais il est clair, qu chaque amélioration produira comme conséquence un changemen de constantes caractérisant la substance examinée, ce qui occa sionnera aussi la nécessité d'introduire des corrections dans l valeur de combustion de l'échantillon thermochimique. Il e résulte que, si nous introduisons un second étalon, nous doublon le travail des recherches, puisque nous avons alors deux étalons à examiner. En outre, l'établissement d'un étalon secondaire pourrai produire un désaccord entre les mesures de différents auteurs, ca il serait difficile de leur imposer l'emploi de l'étalon primaire au lieu du secondaire. Il est tout à fait possible que les uns préfèreron se servir dans leurs mesures de l'acide salicylique seulement tandis que les autres emploieront uniquement l'acide benzoïque. Si le plus proche futur amène encore une différence du degré de purificatioi de ces deux substances, la diversité de mesures exécutées par les uns et par les autres sera inévitable.

A mon avis, il vaut mieux laisser pleine liberté aux auteurs (ce que nous faisons toujours quand il s'agit des mesures physiques ou chimiques) d'épuiser tous les moyens possibles pour éviter les erreurs systématiques, qui se produisent par les impuretés accidentelles de l'étalon dont ils se servent.

Je trouve aussi possible, mais pas nécessaire, d'exprimer le vœu, que ceux qui se servent de l'acide benzoïque comme d'étalon, vérifient la pureté de cet acide en faisaut des combustions de substances auxiliaires. J'ai même mentionné ci-devant qu'on pourrait se servir dans ces cas du naphtalène, du sucre de canne et surtout de l'acide salicylique.

Il me reste encore à ajouter qu'en collaboration de M. Pillich, j'ai déterminé la chaleur de combustion de l'acide salicylique afin de confirmer les mesures de MM. Verkade et J. Coops.

Nous avons purifié notre échantillon « acidum salic. praec. pulv. » par plusieurs cristallisations de l'eau.

Voici les résultats de nos déterminations :

$$5242,4 \text{ cal}_{15} \text{ gr/air}$$
$$5238,4 \text{ — gr/vide}$$

Puisque MM. Verkade et Coops ont trouvé la valeur moyenne de 57 combustions égale à 5242 cal_{15} gr./air, on voit que la concordance est parfaite.

Conclusion.

1° On a donné un court précis sur l'histoire de l'établissement de l'étalon thermochimique ;

2° On a examiné la proposition de M. Verkade concernant l'introduction d'un étalon secondaire;

3° On a donné des raisons qui engagent à modifier la proposition de M. Verkade de la façon suivante :

Il est à recommander aux auteurs qui déterminent la constante de leurs appareils calorimétriques en faisant la combustion de l'acide benzoïque, pris comme étalon thermochimique, qu'ils s'efforcent d'éviter les erreurs accidentelles causées par la présence d'humidité où des impuretés occasionnées par un mauvais emballage de l'échantillon. Le contrôle peut être exécuté en faisant la combustion d'une autre substance individuelle, dont la chaleur de combustion est exactement connue. Pour le moment l'acide salicylique, le sucre de canne et le naphtalène sont des substances qui répondent aux conditions exigées.

N° 4. — Contribution à l'étude de la fluorescence et de ses applications; par MM. Ed. BAYLE, R. FABRE et H. GEORGE.

(25.11.1924.)

Un grand nombre de corps manifestent une vive fluorescence quand on les expose au rayonnement ultra-violet d'un arc à mercure. Nous avons, depuis longtemps, cherché à tirer parti de ce phénomène pour obtenir, par simple examen, des indications sur la nature des corps complexes. Avant l'emploi des perfectionnements apportés aux méthodes classiques d'étude sous les ultra-violets que nous décrirons au cours de ce travail, nous utilisions déjà les radiations du brûleur ordinaire, filtrées par des cuves ou des gélatines teintes, au triage de certaines taches ou à l'examen de documents falsifiés.

Nous citerons, à titre d'exemple de l'intérêt que peuvent présenter de telles recherches, la mise en évidence de la falsification d'un Bon de la Défense Nationale. Les textes primitifs, effacés par l'emploi d'un réactif décolorant, sont révélés par la photographie sous le rayonnement ultra-violet, en même temps que le champ d'action de l'hypochlorite, qui présente une fluorescence différente de celle de l'ensemble du papier (1).

D'autre part, si l'on examine ainsi diverses poudres blanches, on obtient immédiatement une première discrimination analogue à celle que l'on pourrait faire entre des corps de couleurs différentes; cette remarque présente un intérêt plus considérable encore lorsqu'il s'agit de poudres composées, dont certains éléments sont fluorescents, ce qui permet leur séparation fort aisée sous le rayonnement ultra-violet. Nous aurons l'occasion, dans ce mémoire, de donner

(1) *La Nature*, 2 juillet 1921, p. 6.

divers exemples qui montreront toute l'importance de cette propriét de fluorescence au point de vue analytique.

On conçoit dès lors que nous avons été conduits à l'étude systé matique de l'application des phénomènes de fluorescence à différent problèmes de chimie générale et de chimie analytique. Le but de c mémoire est de présenter les méthodes que nous avons mises a point, tant pour obtenir le rayonnement ultra-violet que pou analyser qualitativement et quantitativement les phénomènes, et d décrire les premiers résultats obtenus dans quelques séries d chimie organique.

Dans la première partie, nous indiquerons la technique à employe pour produire les phénomènes de fluorescence. Dans la deuxièm partie, seront décrits les méthodes et appareils employés pou l'étude des corps fluorescents; et dans la troisième partie, seron consignés les résultats de nos recherches.

Première partie.

Production des phénomènes de fluorescence au moyen du rayonnement ultra-violet.

A. — Ecrans

L'observation et l'étude de la fluorescence provoquée par les rayons ultra-violets exigent que toute lumière visible soit éliminée la radiation excitatrice étant transmise aussi librement que possible. On peut obtenir ce résultat au moyen d'un système dispersif monochromateur donnant une série d'images d'une fente éclairée par la source. Ce moyen n'est pas à recommander en pratique, car les quautités d'énergie qu'on peut utiliser sont très faibles.

Le problème consiste donc à trouver un écran opaque pour la lumière visible, et présentant une transparence aussi grande que possible dans l'ultra-violet. On s'est servi, dans ce but, de diverses solutions colorées. Le violet de méthyle 4 R très dilué et la nitroso-diméthylaniline sont transparents pour la raie ultra-violette 3650 U. A. du mercure. Une pellicule d'argent déposée chimiquement sur une lame de quartz est pratiquement opaque pour toutes les radiations, sauf celles de la région 3160-3260 (1).

Ces écrans ne sont malheureusement pas opaques à la lumière violette, et le premier s'altère rapidement à la lumière. En fait, c'est seulement depuis l'invention de l'écran à l'oxyde de nickel que l'on dispose d'un moyen pratique d'isoler une bande spectrale ultra-violette pure, sans transmission de lumière visible.

Ecrans à l'oxyde de nickel. — Ces écrans ont été présentés pour la première fois en France en avril 1921, au cours d'une conférence faite devant la Société de Physique par le Professeur R. W. Wood. Ils sont constitués par un verre rendu opaque par une forte proportion d'oxyde de nickel, et présentant une transmission très grande dans la région ultra-violette 3650.

(1) R. W. Wood, *Optique physique*, t. 1, p. 21.

Les renseignements suivants sur leur composition sont tirés du Brevet français 500.262 de la Corning Glass Works. La proportion d'oxyde de nickel peut varier dans de grandes limites (1/2 à 12 0/0). Certaines matières jouent un rôle indésirable et diminuent la transparence ultra-violette du produit. Ce sont la chaux, la magnésie, l'oxyde de plomb, l'alumine et l'anhydride borique. Par contre, on peut employer la baryte et l'oxyde de zinc. Voici la composition du verre donnant les meilleurs résultats :

	0/0
SiO^2	50
K^2O	16
BaO	25
NiO	9

On ajoute parfois une légère quantité d'oxyde de cuivre (1 0/0) pour diminuer la transparence dans le rouge.

La figure 1 représente, en fonction de la longueur d'onde, la transmission d'une série de ces écrans de teneur croissante en oxyde de nickel (1). La correspondance des numéros avec les dénominations

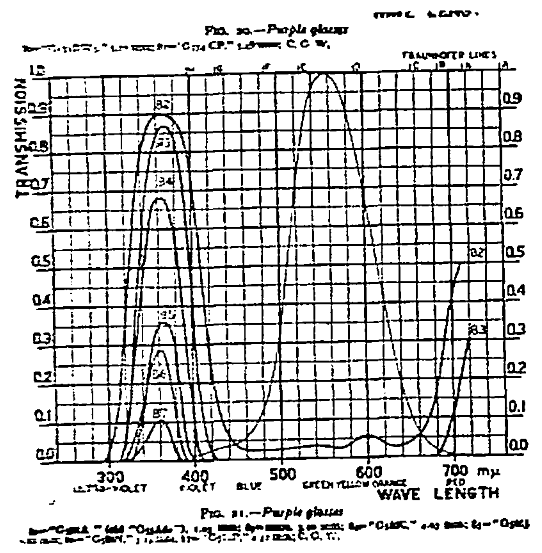


Fig. 1.

commerciales des verres est indiquée sous la figure. Le verre 82 transmet 90 0/0 de la radiation 3650 ; par contre, il présente une assez notable transmission de rouge et de violet. On voit, avec les échantillons 85, 86, 87, que l'on obtient des verres tout à fait opaques pour la lumière visible.

Il convient de remarquer que si l'on utilise une source ne contenant pas de radiations rouges, tel l'arc au mercure, il devient possible d'employer des verres moins riches en nickel (83 ou 84, p. ex.) et d'obtenir une plus forte transmission d'énergie utile.

(1) *Technologic Papers of the Bureau of Standards*, n° 148, 1920.

B. — SOURCES D'ULTRA-VIOLET.

L'arc au mercure est la source idéale d'ultra-violet à emplo en combinaison avec les écrans à l'oxyde de nickel. seulement, comme nous venons de le dire, il fournit peu de ra tions rouges, ce qui permet de choisir des écrans plus transparen mais encore son spectre contient un groupe de raies particul rement intenses vers 3650 U. A., précisément dans la région transparence de l'oxyde de nickel.

Les lampes à mercure en verre ne peuvent être employées ; e fournissent bien la radiation 3650, pour laquelle le verre est tran parent, mais leur éclat est trop faible. Il faut choisir les lampes mercure à parois de quartz, de préférence les modèles très pouss à grand éclat intrinsèque.

Les fluorescences observées sont quelquefois très faibles, et l'inte sité de la fluorescence étant strictement proportionnelle à celle de radiation excitatrice, il n'y a pas d'autres moyens, pour l'augment que d'augmenter la puissance de la source.

Le choix de la source d'ultra-violet est donc, pour l'étude de fluorescence, d'une importance capitale. C'est pourquoi nous allo décrire deux lampes nouvelles à atmosphère gazeuse, imaginé par l'un de nous, et indiquer l'augmentation notable de rayo nement et de rendement qu'elles réalisent sur les brûleurs clas siques (1).

Lampe à courant continu et à atmosphère gazeuse.

Ces brûleurs sont caractérisés par la présence d'une atmosphèr gazeuse à une pression relativement élevée (environ 50 cm. d mercure). La présence de ce gaz (argon, hélium, ou néon) confèr à ces lampes des avantages particuliers : l'allumage est automa tique, la mise en régime devient instantanée, les conditions d transport et d'emploi sont améliorées. Le rendement est sensi blement augmenté et le rayonnement très intense comporte, en dehors des raies du mercure, un spectre continu très marqué.

Description. — (Voir *Fig*. 2). 1 est le tube illuminant ; 2, le réservoir de mercure de la cathode ; 3, le réservoir de mercure de l'anode ; 4, la borne négative, et 5, la borne positive. Au réservoir 3, est soudé le raccord 6, qui porte les deux pièces 7 et 8 ; 8 est réuni au sommet du tube illuminant par un tube 9. Le tube 8 contient une bande de nichrome laminé qui fait communiquer l'électrode positive avec le mercure intérieur de la lampe, et servira, au moment de la mise en marche, de dispositif d'amorçage. Le tube 7 porte une partie rétrécie, 13, dont le diamètre est de l'ordre du millimètre. Le niveau du mercure dans la lampe au repos est en 14. Au-dessus règne une atmosphère de gaz, tel que l'argon, le néon ou l'hélium à une pression de 50 cm. de mercure environ. Ce gaz introduit, la lampe est entièrement scellée.

(1) Henri GEORGE. Brevets français et étrangers. Pour plus de détails, voir H. GEORGE, *Revue d'optique*, 1.1925.

Allumage. — La lampe est montée aux bornes d'un circuit à courant continu en série avec un rhéostat. Dès que l'on ferme l'interrupteur, la lame de nichrome est portée au rouge, le gaz qui remplit l'ampoule 8 se dilate et vient refouler le mercure, à la fois dans le tube inférieur 15 et au sommet du tube illuminant; le mercure s'accumule dans le réservoir 7 en passant par le trou 13, dont le but est d'amortir les oscillations. L'arc jaillit au moment où la colonne

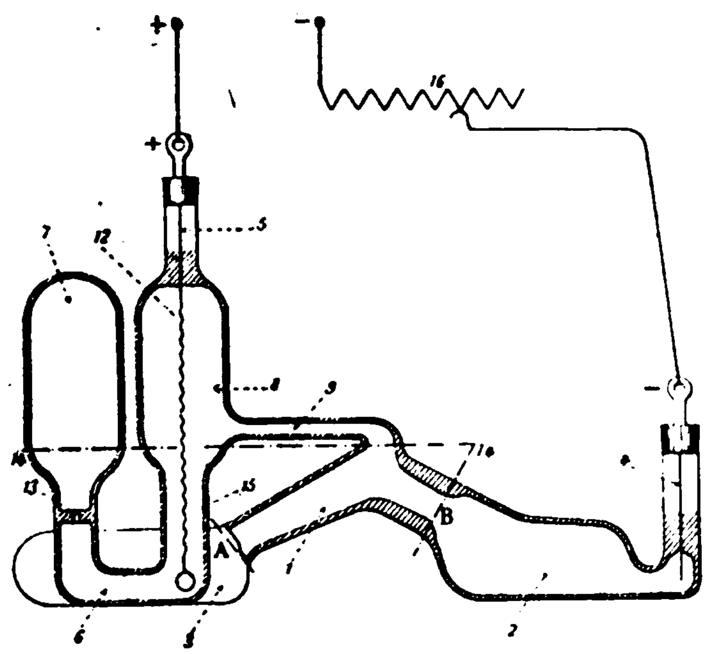


Fig. 2

de mercure se coupe au sommet du tube illuminant. L'arc allumé continue à s'allonger et prend, au régime, la place marquée sur la figure entre les 2 points A et B. Si l'arc s'éteint, le mercure remonte de A dans le tube illuminant et dans le tube 15. En même temps, il descend dans 7 et au bout de quelques secondes le niveau général 14 se trouve établi.

Nature du gaz. — La rupture du filet de mercure en présence d'un gaz à haute pression n'aboutit à l'allumage à froid et au maintien de l'arc qu'avec l'un des gaz rares de l'air : argon, hélium, néon. Il suffit que le gaz soit assez pur et surtout assez débarrassé de vapeur d'eau. L'azote ne permet pas l'allumage : il se produit sur la paroi du tube un dépôt gris qui est peut-être de l'azoture de mercure. Quant à l'hydrogène, on sait qu'il joue un rôle tout à fait opposé dans les interrupteurs à mercure, et qu'il est possible de couper d'assez gros courants sans étincelles entre électrodes de mercure, dans une atmosphère d'hydrogène. C'est l'argon qui est couramment employé dans les lampes. Les raies du gaz ne figurent pas dans leur émission. Il faut remarquer que la diffusion constante de la vapeur de mercure par le trajet 1-9-8-15-3, localise le gaz dans le réservoir 8 pendant le fonctionnement. L'allumage auto-

matique constitue un avantage sérieux en faveur de ces brûleurs. Il est, en effet, possible d'adapter une fois pour toutes la lampe à un système optique ou à un appareil sans avoir à refaire à chaque allumage le réglage et la mise au point. Si la lampe s'éteint, elle se rallume sans qu'il y ait à intervenir.

Mise en régime. — Dans les lampes à vide préalable, une partie de l'énergie électrique dépensée est employée à élever la pression intérieure de 0 à 1 kg. environ. Cette pression de régime n'est atteinte qu'au bout d'un temps assez long (15 à 20 minutes). Elle dépend fortement des conditions extérieures, ce qui oblige à régler les brûleurs d'une manière différente, selon qu'ils doivent fonctionner à l'air libre, en vase clos, ou être immergés. Dans les lampes à atmosphère gazeuse, au contraire, la pression ne peut descendre au-dessous de la pression initiale du gaz. Dans ces conditions, la mise en régime est instantanée et la lampe possède tout son éclat dès l'allumage, même si elle est immergée dans l'eau.

Les courbes de la fig. 3 mettent bien en valeur le gain de temps et

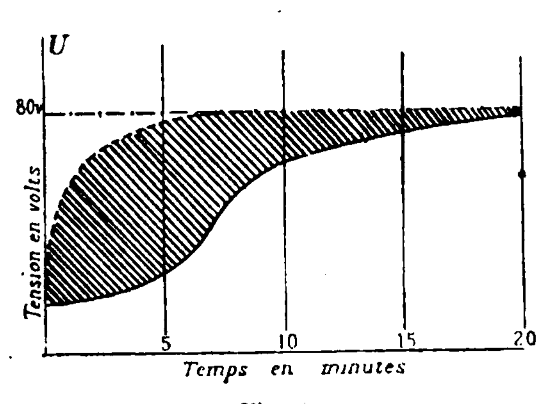


Fig. 3.

d'énergie que l'on réalise. La courbe en pointillé représente la tension aux bornes d'une lampe George, pendant la période qui suit l'allumage; la courbe en traits pleins est relative à la lampe classique de même puissance. La région hachurée représente le gain d'énergie.

Arc au mercure en courant alternatif. Brûleur à haute fréquence.

On a longtemps pensé qu'il était impossible de maintenir un arc au mercure alternatif entre des électrodes de mercure pur. L'expérience montre, en effet, qu'à l'inverse de l'arc au charbon, l'arc au mercure dans le vide ne se rallume pas après une interruption de courant, si courte soit-elle (10^{-5} secondes). On a tourné la difficulté en constituant des brûleurs possédant trois électrodes disposées comme celles d'une ampoule à redressement. Chaque moitié du brûleur est parcourue par un courant toujours de même sens. Il ne s'agit donc pas là, à proprement parler, d'un arc à courant alternatif.

En 1914, MM. Darmois et Leblanc (1) ont trouvé que l'arc alternatif était possible dans les conditions suivantes : 1° Tension non inférieure à 600 volts, environ, à 50 périodes ; 2° pression non inférieure à 1 cm. de mercure ; 3° présence de self-induction dans le circuit ; 4° allumage avec électrodes déjà chaudes. La nécessité du chauffage préalable des électrodes entraine une grande complication et a empêché toute réalisation pratique sur ces données.

Nous avons montré (2) qu'il suffisait d'introduire dans le brûleur un gaz tel que l'argon, l'hélium ou le néon, sous une pression d'environ 1 cm. de mercure pour changer les conditions de maintien de l'arc et pour permettre l'allumage entre électrodes froides, sous des tensions supérieures à 500 volts. Les lampes qui sont établies sur ce principe sont constituées simplement par un tube illuminant reliant deux capacités contenant une petite quantité de mercure. L'allumage se produit dès la mise en tension.

Lampe de grande puissance. — Le brûleur, qui a été mis au point sur ce principe, consomme 2 kw. L'appareillage comprend une self et un transformateur de 3 kw., 110/3000 volts. L'arc a une longueur de 60 cm. C'est une source d'une puissance considérable, et elle est trop puissante pour les besoins actuels. Il sera d'ailleurs facile d'aller plus loin et de construire des brûleurs de 10 à 20 kw. et au delà le jour où les applications industrielles du rayonnement ultraviolet justifieront la création de sources aussi puissantes, par exemple, en photochimie.

Brûleurs de petite puissance. — A l'heure actuelle, c'est le problème inverse qui se pose : construire des lampes à courant alternatif de petite puissance pouvant fonctionner dans un laboratoire sur une prise de courant quelconque.

Le problème est assez difficile à résoudre pour la raison suivante : la période qui suit l'allumage est instable, et il importe, pour éviter l'extinction de l'arc à ce moment, de faire monter très vite la tension de vapeur de mercure ; il faut mettre dans la lampe aussi peu de mercure que possible. Dans le brûleur de 2 kw., les 2 électrodes de mercure n'ont environ qu'1 cc. de capacité. Il est bien difficile de descendre au-dessous de ce volume qui paraît indispensable pour assurer la sécurité de l'arrivée du courant par le fil de scellement avec un contact suffisant. Il ne reste donc pas d'autre ressource que d'augmenter la tension. Mais si une tension élevée peut être adaptée à la rigueur pour une grosse lampe montée à demeure dans des conditions industrielles, ce serait un inconvénient considérable pour un petit brûleur qui doit pouvoir être manié sans danger et s'adapter à des montages très divers.

Brûleur à haute fréquence. — C'est ainsi que nous avons été amenés à envisager l'emploi de la haute fréquence pour l'alimentation de petits brûleurs à tension élevée. Le premier brûleur ainsi réalisé absorbe au secteur, appareillage compris, une puissance de 400 watts. Son appareillage transforme le courant alternatif du secteur en courant de fréquence et de tension élevées. La longueur

(1) Soc. Ind. des Electriciens, 1914.
(2) H. George. *C. R. Acad. Sc.*, t. 170, p. 458

d'onde est d'environ 400 m., soit une fréquence de 750 kilocycles. Le gros avantage pratique de ce brûleur réside dans son faible poids (90 gr.) et dans son encombrement très réduit.

Rayonnement et rendement.

Il nous reste à comparer aux brûleurs classiques, les lampes que nous venons de décrire, au point de vue de leur rayonnement et de leur rendement. Comme terme de comparaison nous avons pris un brûleur normal du commerce à allumage par basculement du type 110 V. 3 A. La figure *(a)* de la planche IV représente une série de spectres de cette lampe pris avec des temps de pose croissant de 4 en 4 secondes, de 2 jusqu'à 22 secondes. (Spectrographe Féry, fente 3/100.)

La figure *(b)* représente les spectres obtenus dans les mêmes conditions avec une lampe Henri George, à atmosphère gazeuse du type 110 V. 3 A. (Modèle de la figure 2.)

La figure *(c)* donne le rayonnement d'une lampe à haute fréquence du type qui vient d'être décrit. Les trois séries de spectres *a.b.c*, ont été obtenus dans des conditions identiques avec des sources ayant sensiblement la même longueur d'arc et consommant la même puissance de 360 watts.

La figure *(d)* représente le spectre de chacune des lampes ci-dessus avec un même temps de pose de 10 secondes.

En comparant la figure *(b)* à la figure *(a)*, on remarque de suite combien le rayonnement de cette source est plus intense que celui d'une lampe classique de même puissance et de même tension. On note la largeur et l'intensité des raies du mercure, l'apparition de beaucoup de raies fines et surtout la présence d'un spectre continu important.

Il serait intéressant d'étudier la répartition de l'énergie daus ce spectre continu et de chercher si cette répartition présente un rapport avec l'élargissement des raies. On remarque, par exemple, que l'intensité du spectre continu croît très rapidement dans la région comprise entre 2600 U. A. et le groupe 2536, puis décroît brusquement à cette longueur d'onde. La raie 2536 est renversée.

L'essai suivant, imaginé par M. Cot, permet de chiffrer l'augmentation très sensible de rendement obtenu par l'introduction dans le brûleur de l'atmosphère gazeuse inerte. Il consiste à diminuer progressivement la résistance en série avec le brûleur classique et à photographier son spectre avec un temps de pose donné en notant, à chaque essai, la puissance absorbée. On arrive ainsi, par tâtonnement, à obtenir des spectres qui sont rigoureusement semblables, dans les mêmes temps de pose, à ceux du brûleur *(b)*. Cette identité des deux rayonnements prouve qu'il n'y a pas d'action spécifique du gaz dans le rayonnement et que le gaz n'intervient que pour augmenter la pression. On coustate, et c'est le point intéressant dans la pratique, qu'il faut pousser jusqu'à 600 watts la puissance absorbée par le brûleur *(a)* pour obtenir le même rayonnement qu'avec le brûleur *(b)* consommant 360 watts. A résultat égal, ceci représente une dépense 1.66 fois plus grande. Il est d'ailleurs à noter que le brûleur *(a)* ne peut supporter longtemps ce régime.

Si l'on fait l'étude du rayonnement de la lampe à haute fréquence on constate que cette lampe, comme la précédente, donne des raies larges et un fond continu qui sont une conséquence de la haute pression, mais on doit s'attendre ici, étant donnée la fréquence et la tension élevée de l'alimentation, à obtenir une répartition différente de l'énergie dans le spectre. On constate, en effet, en examinant la planche IV de grandes modifications dans cette répartition. Certaines raies disparaissent et d'autres prennent une importance considérable. Les différences les plus marquantes se présentent dans la région des courtes longueurs d'onde. La raie 2302 disparaît presque, et les raies comprises entre 2400 et 2560 sont faibles. Par contre, on remarque l'apparition d'un groupe de raies de longueur d'onde inférieure à 2300 et dont l'intensité est remarquable. Ces raies n'existent pas dans les spectres des autres brûleurs.

Choix d'une lampe. — Pour l'application à la fluorescence, on voit qu'il y a lieu de choisir les lampes *(b)* ou *(c)*. Quand on dispose de courant continu, c'est la lampe *(b)* qui donne le meilleur rendement en radiation 3650, particulièrement intéressante comme radiation excitatrice de la fluorescence; c'est donc elle qu'il convient d'employer en connexion avec les écrans au nickel.

Notons en outre, et ce point est d'importance, que c'est seulement grâce à l'emploi de ce matériel, étudié systématiquement comme nous l'avons fait, que nous avons pu obtenir des fluorescences vraiment importantes, susceptibles d'être examinées avec toute la rigueur et toute la précision désirables. Une solution de sulfate de quinine, par exemple, apparaît en lumière visible avec une fluorescence certes déjà appréciable, mais sous le rayonnement ultra-violet suffisamment intense et convenablement filtré, elle devient une véritable source de lumière, dont l'analyse peut être effectuée dans les conditions d'exactitude les plus satisfaisantes. Dans les mêmes conditions, nombre de substances deviennent fluorescentes : les ongles, les dents, la cellulose, etc.

Remarque. — L'examen des spectres de la planche IV donne également des indications sur l'emploi des lampes à mercure au laboratoire, et nous croyons utile de dégager les conclusions très générales de notre étude, quoique ce point ne se rattache pas directement au travail que nous présentons. Pour les mesures de métrologie de haute précision utilisant les phénomènes d'interférences, il faut choisir la source donnant les raies les plus fines. Les lampes poussées ne conviennent pas pour cette étude. Par contre, beaucoup d'applications à l'optique pratique nécessitent des sources de grand éclat. Dans ce cas il faut choisir les lampes *(b)* et *(c)* à atmosphère gazeuse. Pour les mesures d'absorption dans l'ultra-violet, les lampes *(b)* et *(c)* sont précieuses à cause de leur spectre continu. La lampe *(b)* à courant continu est naturellement beaucoup plus constante et doit être préférée dans ce cas. Nous pensons que cette source est à l'heure actuelle la plus commode à employer pour ces mesures délicates. Elle remplace avec grand avantage l'étincelle à haute fréquence sous l'eau généralement utilisée jusqu'ici.

C'est surtout en vue des applications photochimiques qu'il

importe de choisir judicieusement la source à employer. On constate qu'en utilisant une source ou l'autre, on obtient, au point de vue de l'action photochimique, des résultats variant dans de très larges limites. Il est facile de l'expliquer si l'on admet que, seules, sont actives, les radiations absorbées par le corps à traiter. Ce n'est plus dans ce cas le rendement total qui est à envisager, mais son rendement en radiations comprises dans une bande parfois étroite de longueur d'onde située entre λ_1 et λ_2. Si l'on isole par la pensée une telle bande sur l'ensemble des trois spectres de la planche IV, on constate facilement que le rendement ainsi défini peut varier du simple au décuple en passant d'une source à l'autre.

Deuxième partie.

Méthodes et appareils utilisés pour l'étude des phénomènes de fluorescence.

Définition spectrophotométrique de la fluorescence. — Si l'on veut pousser l'étude des phénomènes de fluorescence jusqu'à la détermination des véritables caractères analytiques, il est nécessaire de donner, pour chaque corps, une mesure de l'intensité de la lumière de fluorescence émise dans des conditions d'excitation déterminées, et de définir la couleur de la lumière.

Il est bien évident qu'une simple indication de couleur est tout à fait insuffisante, même si on la fait suivre d'un coefficient arbitraire d'intensité. D'autre part les méthodes usuelles de colorimétrie définissent les couleurs de la façon suivante :

1° On peut définir la *tonalité*, c'est-à-dire la longueur d'onde dominante, la *saturation*, c'est-à-dire la proportion de lumière blanche qui s'y trouve mélangée, et enfin *l'éclat* évalué par mesure photométrique;

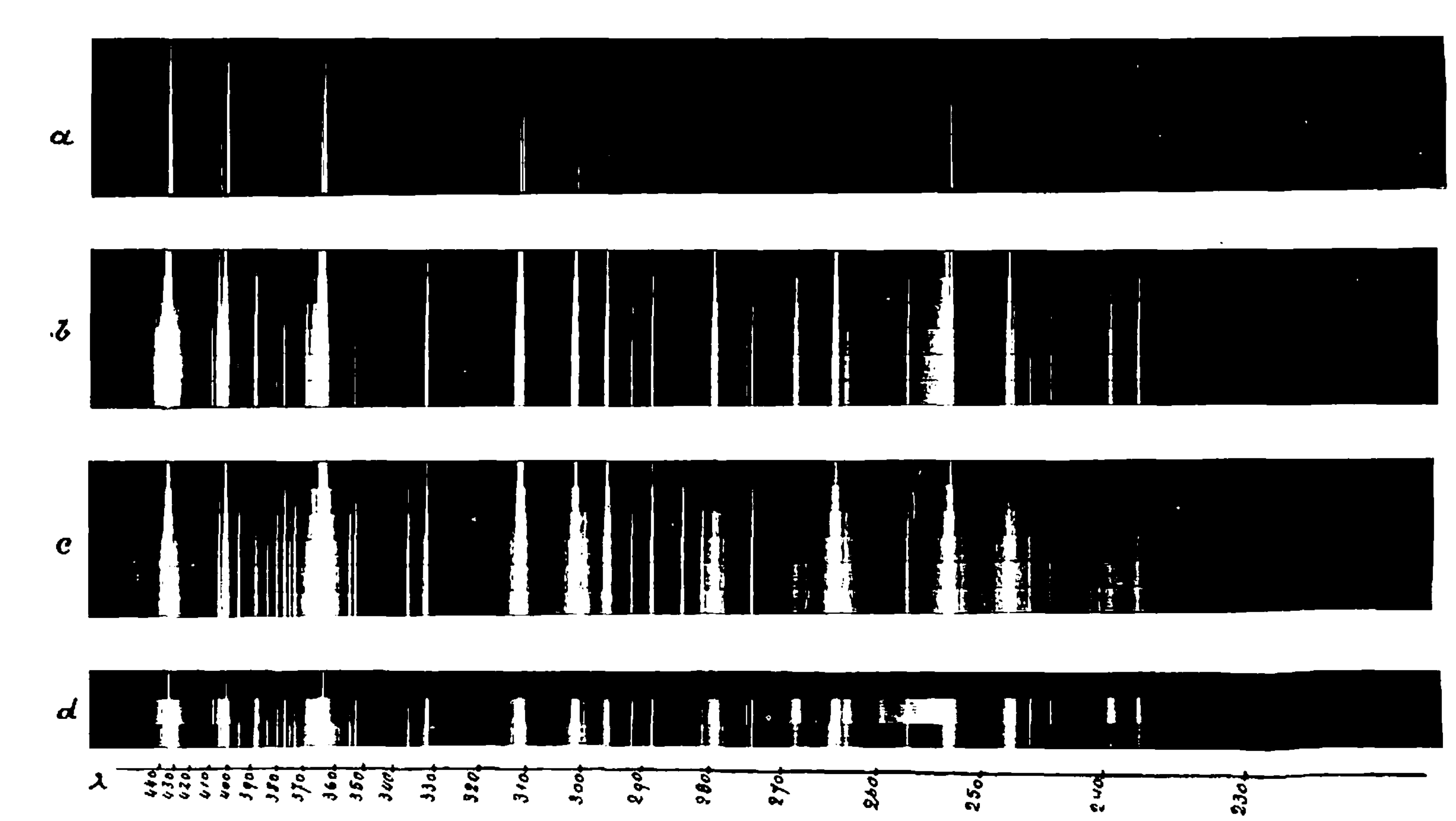
2° On peut évaluer la couleur en fonction de trois composantes fondamentales, et lui trouver un point figuratif dans la représentation triangulaire de Maxwell, puis mesurer son éclat.

Ces méthodes, qui s'appliquent bien en pratique à la définition techniques des pigments ou des couleurs franches, sont évidemment très approchées. Elles ne donnent que l'évaluation physiologique de la sensation colorée, mais ne définissent pas un rayonnement.

Prenons par exemple une fluorescence blanchâtre, comme il s'en rencontre très souvent. Les méthodes ci-dessus traduiront avec beaucoup d'imprécision cette impression de blanc. Il y a, en effet, une infinité de rayonnements de répartition spectrale très différente qui peuvent aboutir à cette même impression physiologique et l'on sait qu'il est possible de bien des manières, en supprimant certaines radiations dans le spectre, d'obtenir ce que l'on appelle des blancs d'ordre supérieur.

Il n'y a donc correctement qu'un moyen de définir le rayonnement des sources, c'est de tracer la courbe de répartition spectrale de l'intensité de leur émission.

Nous avons tracé ces courbes pour les corps en expérience en


a
b
c
d
λ
440
430
420
410
400
390
380
370
360
350
340
330
320
310
300
290
280
270
260
250
240
230

nous basant sur les données récemment publiées au sujet de la sensibilité de notre œil pour les radiations de même énergie mais de longueur d'onde différentes.

Les différentes radiations étant prises avec des intensités égales, on peut porter en ordonnées, en fonction de la longueur d'onde, l'intensité lumineuse évaluée par l'œil; la courbe ainsi tracée s'appelle la courbe de visibilité des radiations.

Si l'on prend pour unité l'ordonnée la plus forte, correspondant au maximum de sensibilité de notre œil (λ : 5550) ou obtient en moyenne les chiffres suivants (1) (Tableau I.)

TABLEAU I.

Tableau des coefficients de visibilité.

λ (en U. A.)	Coefficient de visibilité	λ en U. A.)	Coefficient de visibilité
4000	0,0004	6000	0,631
4200	0,004	6200	0,381
4400	0,023	6400	0,175
4600	0,060	6600	0,001
4800	0,139	6800	0,017
5000	0,323	7000	0,0041
5200	0,710	7200	0,00105
5400	0,954	7400	0,00026
5600	0,995	7600	0,00006
5800	0,870		

Par convention, toutes les radiations composant la lumière blanche ont la même intensité, l'intensité unité. La courbe de visibilité traduit cette convention dans le domaine physiologique; on peut admettre qu'elle représente la répartition de l'intensité visible dans le spectre de la lumière blanche conventionnelle.

Supposons maintenant que l'on étudie au spectrophotomètre, pour chaque radiation, le rapport de l'intensité de la lumière de fluorescence, à l'intensité de la lumière blanche. On obtiendra ainsi une courbe; il suffira de multiplier chacune des ordonnées de cette courbe par l'ordonnée correspondante de la courbe de visibilité, pour obtenir la courbe cherchée, c'est-à-dire, en définitive, la répartition de l'intensité lumineuse dans le spectre de fluorescence. L'aire de cette courbe est proportionnelle à l'intensité lumineuse totale du corps fluorescent. Il n'y a donc pas de difficulté, en employant cette méthode, à classer une série de corps fluorescents par ordre d'intensité de fluorescence, quelle que soit leur couleur. Il suffit pour cela d'évaluer l'aire des courbes correspondantes (2).

(1) GIBSON et TYNDALL, Technologic Papers of the Bureau of Standards, 1923.

(2) *C. R.*, 1924, t. 178, p. 6.

Dispositifs expérimentaux. Spectrophotomètre. — L'éclat des corps fluorescents à étudier étant très faible, il y a lieu de porter tout son attention sur le choix d'un spectrophotomètre aussi lumineux que possible. L'appareil de M. Yvon, construit par la Maison Jobin et Yvon, est particulièrement bien adapté aux mesures sur la fluorescence (1).

Le principe fondamental de cet appareil est celui du flux dirigé sans diffusion par écran. Soit J' le conjugué d'une source lumineuse J par rapport à un système optique L. On prend comme plage photométrique une section uniformément éclairée du flux qui converge en J'.

Le grand avantage de cette disposition est de permettre de mesurer des grandeurs photométriques extrêment faibles, de l'ordre de 2×10^{-6} lux.

Le schéma simplifié de l'appareil est le suivant : (*fig.* 5). S_1 est

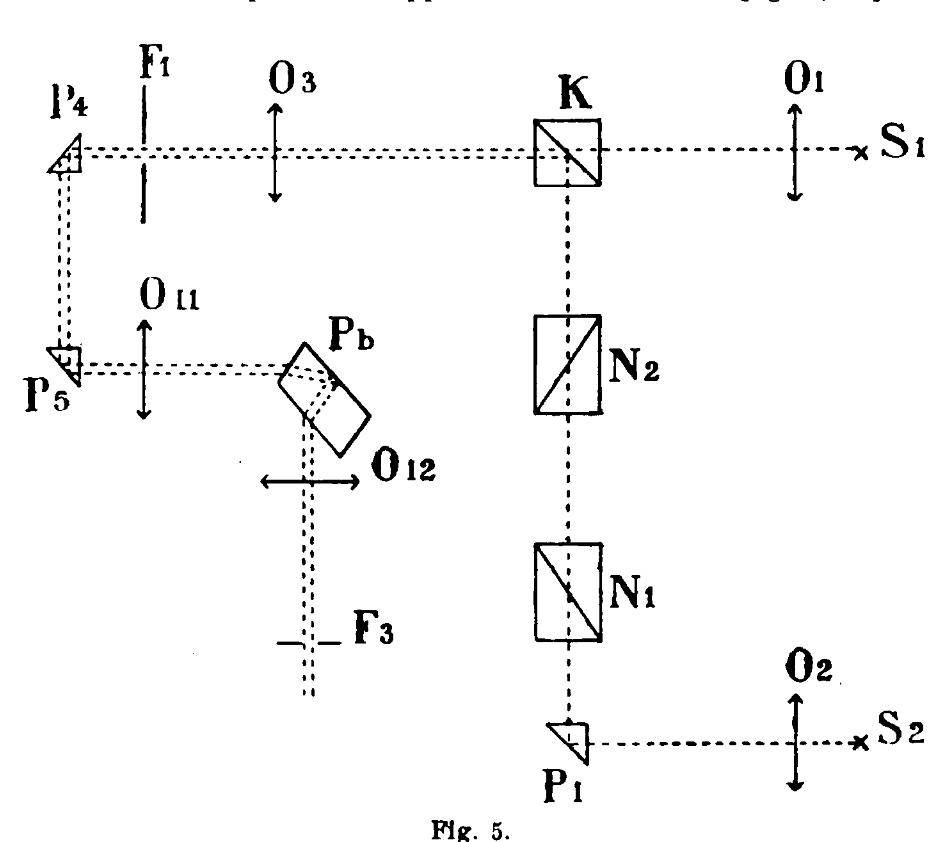


Fig. 5.

la source à mesurer: pastille fluorescente éclairée par le rayonnement ultra-violet filtré. S_2 est la source de comparaison : lampe à incandescence dont le rayonnement a été préalablement étudié, à l'aide de l'appareil, par rapport à la lumière du soleil.

S_1 et S_2 sont aux foyers des lentilles O_1 et O_2. Le trajet des rayons est marqué sur la figure. L'un des faisceaux traverse les deux

(1) *Revue d'optique*, 1922, p. 409.

nicols N_1 et N_2. La rotation de N_1 permet de faire varier à volonté l'intensité du faisceau issu de S_2.

Le cube photométrique est en K. Les deux faisceaux S_1 et S_2 sont confondus à partir de K. Ils traversent la lentille O_3 qui projette sur la fente F_1 l'image des deux sources. La fente F_1 et l'objectif O_1 constituent le collimateur du spectroscope. Ce dernier comporte un prisme Pb de Broca à déviation constante dont la rotation est commandée par un plateau gradué en longueur d'onde. Le spectre se projette en F_3 où l'on peut placer une fente pour isoler une bande de radiations. Au lieu de placer l'œil derrière cette fente, on regarde à travers un petit viseur, non représenté, appelé viseur de plages. Dans ce viseur on observe pour chaque radiation des plages contiguës éclairées l'une par S_1 et l'autre par S_2. La mesure consiste à égaliser l'intensité des deux plages par une rotation convenable de N_1.

Dispositif expérimental. — La figure 6 montre le dispositif expérimental utilisé. La substance fluorescente étudiée est placée sur une plage inclinée, en S_1, et elle est soumise au rayonnement ultra-violet filtré, provenant d'un brûleur entouré d'une enveloppe d'aluminium, représenté en A. Il est indispensable de s'assurer de la constance de la source d'ultra-violet A, ainsi que de celle de la source de comparaison S_2. Aux bornes de la lampe à mercure, est disposé un wattmètre, dont l'indication doit demeurer constante au cours de toutes les déterminations effectuées. Dans le cas de nos essais, la puissance consommée aux bornes était de 250 watts. La source de comparaison est étalonnée par rapport à une surface blanche diffusant la lumière du soleil. Elle est constituée par une lampe 1/2 watt à filament rectiligne dans le circuit de laquelle sont disposés un voltmètre et un rhéostat. Le réglage a été toujours fait sous 6 volts.

Les déterminations spectrophotométriques n'ont été effectuées que lorsque la constance des deux sources était exactement assurée, et, d'autre part, une vérification très fréquente du réglage du spectrophotomètre est essentielle, si l'on veut donner aux résultats obtenus toute la rigueur nécessaire. Nous ne saurions trop insister sur ces précautions, si l'on veut évaluer les phénomènes quantitativement.

Troisième partie.

Étude sur la fluorescence de corps cristallisés appartenant a quelques séries de chimie organique. Applications analytiques.

La fluorescence provoquée par les radiations ultra-violettes étant nettement définie par l'emploi d'une lampe à mercure à régime constant et bien déterminé, ainsi que par l'analyse des couleurs de fluorescence émises, nous avons pu étudier l'utilisation de ce phénomène, soit à la résolution de divers problèmes de chimie analytique, soit à l'examen des rapports entre la fluorescence et la constitution chimique dans quelques séries de chimie organique.

De nombreux chimistes se sont occupés des rapports existant entre les phénomènes de fluorescence et la constitution chimique

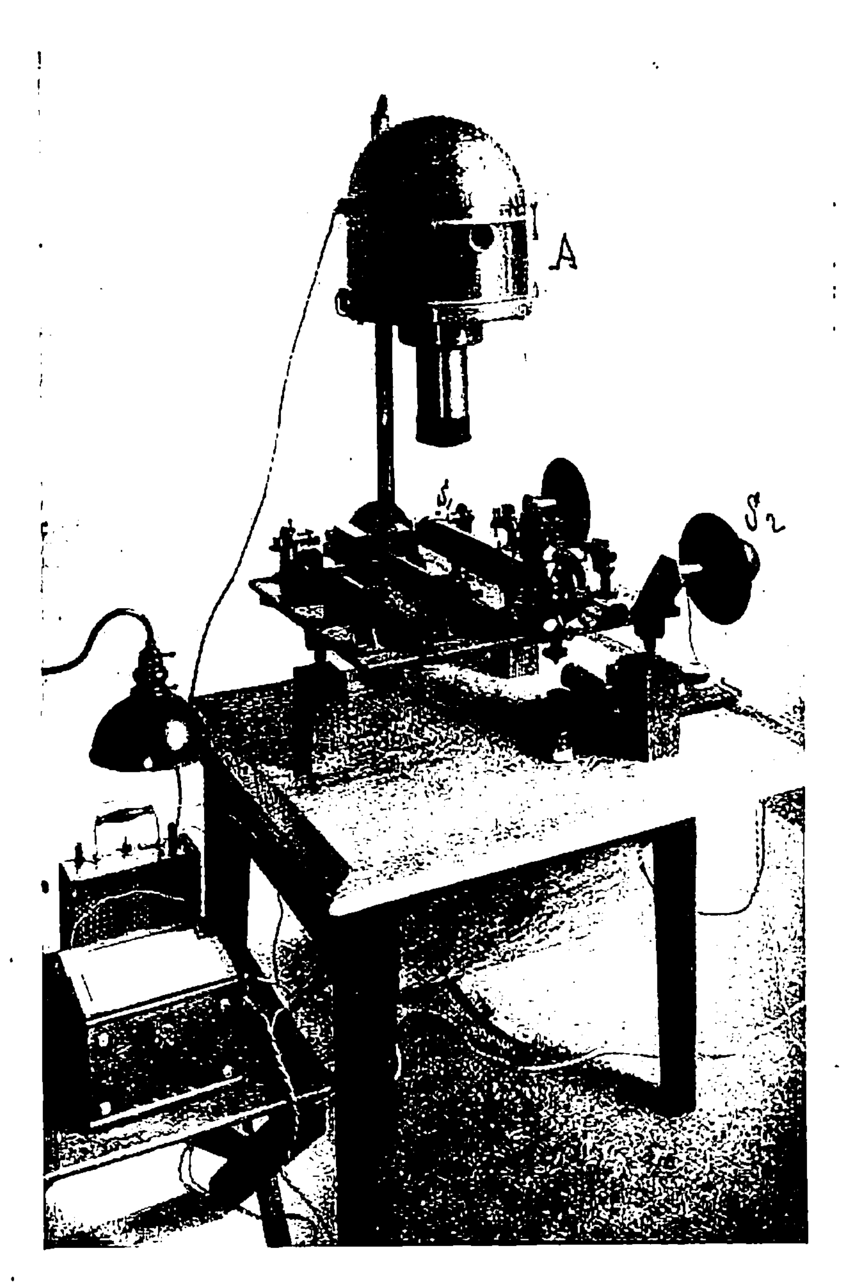


Fig. 6.

des composés organiques. Il semble que bien des séries devront encore être étudiées avant qu'il soit possible de donner aux lois proposées toute leur généralité. Signalons les recherches effectuées

dans ce sens, par R. Meyer (1), Ley et Engelhardt (2), Webster (3), Stark (4), Hartley (5), Kaufmann (6), Kunz-Krausse (7), Carrigan (8), Lenz (9), Francesconi (10), etc.

Ces auteurs ont, en général, étudié les corps, en solution dans divers solvants, soumis à des radiations données. Quant à nous, nous nous sommes occupés de la fluorescence émise par des composés cristallisés, sous l'action des radiations ultra-violettes, dans les conditions définies précédemment.

La recherche qui nous fit apparaître tout l'intérêt que pouvait présenter l'étude de la fluorescence fut l'examem d'un échantillon de novocaïne. Le point de fusion du composé soumis à l'analyse n'était pas net. Alors que la novocaïne fond à 156°, le produit essayé présentait des particules cristallines, également anesthésiques sur la muqueuse de la langue, fondant aux environs de 170-175°. Il était soluble dans l'eau et sa solution était inactive sur la lumière polarisée. Ayant pensé avoir affaire à un mélange de novocaïne et de stovaïne, produits dont la séparation analytique paraissait très délicate, nous avons songé à irradier la poudre cristalline au moyen de la lampe à mercure dans les conditions expérimentales que nous avons indiquées. Cette poudre nous est dès lors apparue constituée par des cristaux présentant une fluorescence bleu violet intense, mélangés d'un produit à peu près complètement obscur. Le phénomène était si net qu'il nous a été possible de trier à la loupe, au moyen de la pince, les deux sortes de cristaux, et d'effectuer une séparation rigoureusement quantitative.

Les cristaux émettant une fluorescence violette présentaient les caractères physiques et chimiques de la novocaïne, les autres possédant ceux de la stovaïne.

Le chlorhydrate de cocaïne, de même que la stovaïne, reste obscur lorsqu'on l'irradie par les rayons ultra-violets. On conçoit dès lors un procédé facile de différenciation de la novocaïne et des autres anesthésiques locaux les plus usuels.

Notons aussi que les solutions aqueuses de ces produits ne sont pas fluorescentes dans ces conditions. C'est d'ailleurs un fait que l'on constate fréquemment dans l'étude des phénomènes de fluorescence que les corps cristallisés ne se comportent pas comme leurs solutions. Par exemple, la solution de sulfate de quinine est fluorescente à la lumière ordinaire, alors que le sel lui-même ne

(1) *D. ch. G.*, t. **31**, p. 510.
(2) *Ibid.*, t. **41**, p. 2988.
(3) *Zeit. f. angew. Chem.*, t. **21**, p. 2029.
(4) *Chem. News.*, t. **94**, p. 293.
(5) *Pharm. Zeit.*, t. **8**, p. 81 et 250.
(6) *Handb. d. Spectroscopie*, t. **3**, p. 175.
(7) *Handb. d. biol. Arbeitsmeth.* Abderhalden. 1921, Lief. 40, Abt. 2, Teil 1, Heft, p. 131-170.
(8) *D. ch. G.*, t. **31**, p. 1139.
(9) *Chem. News*, t. **122**, p. 133.
(10) *Zeit. f. angew. Chem.*, t. **54**, p. 27.
(11) *Bull. Soc. Chim.*, p. 945, 1907.

l'est pas. Sous les ultra-violets, la fluorescence bleue de la solution sulfurique est notablement accentuée et, comme nous l'avons mentionné précédemment, cette solution, irradiée de la sorte, devient une véritable source de lumière. Le sulfate de quinine cristallisé, dans les mêmes conditions, donne une légère fluorescence blanche.

L'examen des formules du chlorhydrate de cocaïne (I) de la stovaïne (II), et de la novocaïne (III) nous montre que ces trois amino-alcools anesthésiques appartiennent à des groupes bien différents, et nous avons, à la suite de cette première observation, été amenés à étudier diverses classes de corps au point de vue des rapports entre la fluorescence et la constitution chimique :

```
CH²——————CH——————CH-CO²-CH³             CH³    CH²-N(CH³)².HCl
|         |       |                        \  /
|        N-CH³   CHO-OC-C⁶H⁵.HCl            C
|         |       |                        /  \
CH²——————CH——————CH²                    C²H⁵   CO²-C⁶H⁵
              (I)                                 (II)

                 C-NH²
               //   \
            CH        CH
            |         ||
            CH        CH
              \\    /
                 C-CO²-C²H⁴-N(C²H⁵)².HCl
                       (III)
```

I. *Dérivés des acides benzoïque et oxybenzoïques.* — Les acides benzoïque et oxybenzoïques présentaient un certain intérêt, car, étant donnée la grande variété de leurs dérivés d'utilisation courante, leur examen ouvrait un large champ d'investigation. Faisons d'abord la description qualitative des phénomènes observés.

Alors que le benzène, le phénol, et les trois diphénols, soumis à la radiation de λ : 3650 U.A., ne sont pas ou sont très peu fluorescents, l'acide benzoïque et ses sels présentent une fluorescence bleue ou violette très lavée de blanc. Seul, le benzoate de naphtyle, parmi les dérivés examinés, émet une fluorescence assez intense blanc verdâtre.

Des trois acides benzoïques, c'est l'acide salicylique ou orthoxybenzoïque, qui paraît le plus fluorescent, les couleurs étant, dans ce cas encore, très lavées de blanc. C'est une confirmation des travaux de Ley *(loc. cit.)*, sur les solutions de ces corps, dans son étude des rapports de l'absorption et de la fluorescence.

Les combinaisons de l'acide salicylique et des différents métaux sont très intéressantes à examiner. Le salicylate de soude soumis à la radiation 3650, présente une fluorescence violette très intense, celle-ci persistant, quoique atténuée, dans les solutions aqueuses de ce sel; elle est encore perceptible dans les solutions à 1/25000. Signalons à ce sujet l'étude fort intéressante de Larrouturou, qui observa en lumière solaire la fluorescence des solutions de salicylate et de divers dérivés salicylés (1).

(1) *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1908.

Notons en outre que l'intensité de la fluorescence n'est pas fonction de la concentration en sel de la liqueur : elle est maxima pour une solution à 1/10. On a ainsi une confirmation d'une loi très générale observée dans des phénomènes similaires.

La fluorescence violette du salicylate de soude est assez voisine de celle émise par la novocaïne précédemment étudiée, tant au point de vue de sa couleur que de son intensité. Toutefois, la novocaïne paraît plus lavée de blanc. Il est pourtant facile de différencier ces deux sels en examinant leurs solutions aqueuses, puisque seule la solution de salicylate de soude est fluorescente.

Les sels alcalins et alcalino-terreux donnent tous une fluorescence violette moins intense que la précédente.

Le salicylate de mercure, dans lequel, ainsi que l'a montré Lajoux, le mercure est directement lié au noyau, paraît verdâtre, s'il est irradié par l'ultra-violet; le salicylate de bismuth, qui est un sel basique correspondant à la formule : $OH{-}C^6H^4{-}CO^2{-}Bi{<}^{OH}_{OH}$ demeure au contraire parfaitement obscur.

Les sels de bases organiques, de quinine, d'ésérine, et d'antipyrine, donnent des fluorescences bleu violacé assez notables.

Alors que les éthers méthylique, éthylique, amylique, benzylique, composés liquides, examinés dans un tube de quartz, présentent des fluorescences assez faibles, allant du verdâtre au violet, les éthers phénoliques : salicylate de phényle, de naphtyle, d'acétylparamiuophényle, prennent une teinte bleu verdâtre lavée de blanc beaucoup plus intense.

Il est intéressant de noter que, dans le cas du salol, qui fond à 42°,5, nous avons pu constater la disparition de la fluorescence, par fusion de ce composé; c'est une confirmation d'un fait général, signalé pour l'anthracène, par exemple, par M. J. Perrin.

L'acide acétylsalicylique ou aspirine, dans lequel la fonction phénol de l'acide salicylique est éthérifiée par l'acide acétique, est demeuré complètement obscur sous les radiations de la lampe à mercure. Toutefois son hydrolyse est facile, par action de la soude diluée à la température du bain-marie, et le salicylate de soude formé émet sa fluorescence caractéristique. Il nous a été possible, en utilisant cette propriété, d'identifier l'aspirine existant à l'état de traces impondérables dans un flacon.

Tandis que le salicylate de soude est très fluorescent, les sels de sodium des acides méta et para-oxybenzoïques le sont extrêmement peu.

Enfin, l'acide résorcylique ou dioxy-2.4-benzoïque, prend une teinte bleue verdâtre lavée de blanc assez intense; son sel de sodium, par contre, présente une fluorescence violette extrêmement faible.

Il semble donc, de l'examen des fluorescences des dérivés salicyliques sous l'influence de la radiation 3650 U. A., qu'il soit permis de tirer quelques conclusions intéressantes. Si la présence d'un oxhydryle en ortho par rapport au carboxyle provoque l'apparition d'une fluorescence plus intense que celles constatées dans le cas des isomères méta et para, la salification joue un rôle prédominant,

et ce sont, en effet, les salicylates alcalins qui sont les corps les plus fluorescents des composés étudiés dans cette série. L'exemple du salicylate basique de bismuth indique le rôle inhibiteur du métal lourd, et, enfin, l'éthérification de la fonction phénol de l'acide salicylique fait disparaître toute fluorescence, ainsi qu'on le constate dans le cas de l'acide acétylsalicylique.

Ces phénomènes dont nous venons de faire la description uniquement qualitative demandaient à être définis avec plus de précision. La fluorescence était, en effet, susceptible de devenir un caractère spécifique des composés examinés, si l'examen spectrophotométrique pouvait être effectué avec une exactitude satisfaisante. Il est évident qu'une courbe de répartition spectrale de l'énergie, telle que nous l'avons définie dans la seconde partie de ce travail, constitue un caractère fort précis donnant des renseignements infiniment plus sûrs que ceux fournis, par exemple, par la seule photographie du spectre, qui est si fréquemment proposée comme caractère spécifique des couleurs de fluorescence. Cette opinion cadre d'ailleurs avec celle de M. Fabry, qui dit, dans ses « Leçons de photométrie » (1) : « Du point de vue purement physique, la courbe d'énergie dans le spectre est nécessaire et suffisante pour définir un rayonnement; ce n'est pas un nombre fini de paramètres qui suffisent pour le définir, c'est une courbe. »

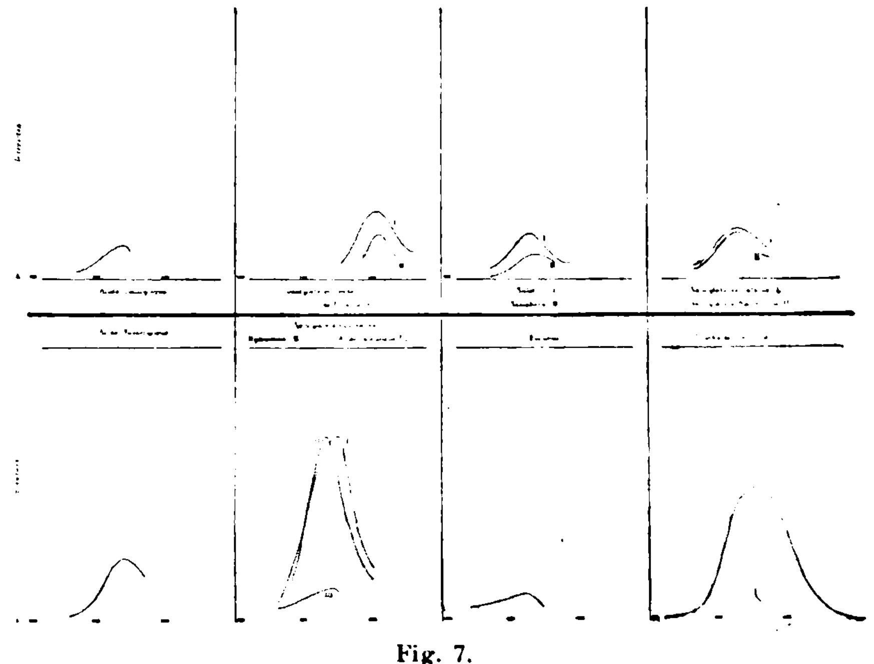


Fig. 7.

Les courbes de la figure 7 indiquent les résultats obtenus par l'étude des dérivés salicylés les plus importants. Elles nous permettent non seulement de nous rendre compte de l'inten-

(1) *Leçons de photométrie*, p. 90, 1924.

sité de chaque radiation constituant la couleur de fluorescence, mais encore l'intensité totale de celle-ci. Elles permettent donc une comparaison intéressante entre les corps étudiés. Si l'on prend comme base, la fluorescence d'un corps choisi conventionnellement, par exemple, celle du salicylate de soude, on peut établir une échelle permettant de se faire une idée très nette des phénomènes observés. Effectuées sur des corps dont la pureté avait été préalablement éprouvée avec soin, ces déterminations ont donné des résultats parfaitement constants, et constituent un caractère physique très précis d'un corps déterminé.

Le tableau ci-dessous indique, pour les corps étudiés dans cette série, la couleur de la fluorescence émise, ainsi que l'intensité relative, si l'on désigne par 20 celle du salicylate de soude. Remarquons que l'indication de la couleur n'est fournie qu'à titre de renseignement, cette donnée manquant de précision et la courbe de répartition de l'intensité dans le spectre, suffisant pour définir avec précision le rayonnement. (Tableau II).

Signalons enfin une application analytique intéressante des phénomènes observés dans la série salicylique, à savoir la recherche de l'acide salicylique dans les matières alimentaires. Le lait, qui prend sous le rayonnement ultra-violet une teinte jaune pâle, ne change pas sensiblement de couleur par alcalinisation. Au contraire, le même échantillon, contenant 1/2000 d'acide salicylique, s'il est semblable au précédent avant l'action de la soude, prend une teinte violette caractéristique du salicylate de soude après addition de lessive alcaline. La réaction est tellement sensible qu'elle peut être pratiquée dans un verre de montre sur quelques gouttes de lait. La généralisation à certains aliments tels que le vin, n'est pas toujours possible, en raison de la teinte très sombre que prend ce liquide, avant ou après alcalinisation sous l'action du rayonnement de la lampe à mercure. Quoi qu'il en soit, cet essai, si simple, lorsque l'on dispose d'une lampe à ultra-violets, pourra orienter les recherches, ou confirmer les résultats de l'analyse chimique, parfois beaucoup plus longue.

II. *Dérivés de la coumarine.* — La coumarine étant un dérivé ortho-disubstitué, son étude, ainsi que celle de ses dérivés, pouvait nous donner quelques renseignements sur le problème que nous nous étions posé, d'autant qu'on était déjà renseigné sur la fluorescence des solutions de certains d'entre eux : ombelliférone, esculine, etc.

Nous avons examiné les composés suivants : coumarine, ombelliférone, daphnétine et daphnine, esculétine et esculine, dont la parenté apparaît à l'examen des formules ci-dessous (Voir p. 109). L'esculine est le glucoside dérivé de l'esculétine, et la daphnine, le glucoside de la daphnétine, isomère de l'esculétine.

La fluorescence émise par ces différents corps est assez faible ou nulle, et, sauf pour l'esculine, aucune détermination spectrophotométrique n'a pu être réalisée. L'intensité de la fluorescence peut être notée 9 par comparaison avec le salicylate de soude.

Le fait le plus saillant est la différence entre la daphnétine et

Tableau II.

	Fluorescence excitée par la raie 3650 du mercure	
	Couleur apparente	Intensité
Benzène	0	0
Phénol	0	0
Diphénols ortho : pyrocatéchine	Violet foncé	1
— méta : résorcine	0	0
— para : hydroquinone	Noir violacé	0,5
Acide benzoïque	Légèrement bleu	3
Benzoate de soude	Blanchâtre	4
— de lithine	Violet lavé de blanc	3
— de mercure	Violet	2
— de naphtol (benzonaphtol)	Verdâtre	8
Acide ortho-oxybenzoïque (acide salicylique)	Violet lavé de blanc	8
— méta- —	—	6
— para- —	Bleu violacé	3
Salicylate de sodium	Violet	20
— de potassium	—	10
— de lithium	—	12
— de magnésium	Bleu violacé	5
— de mercure	Verdâtre	5
— de bismuth	0	0
— de quinine	Violet pâle	2
— d'ésérine	Bleu violacé	4
— d'antipyrine	»	12
— de méthyle	Verdâtre	4
— d'éthyle	»	4
— d'amyle	Bleu violacé	4
— de benzyle	Violet	4
— de phénol (salol)	Bleu verdâtre	13
— de naphtol (bétol)	Bleu	8
— d'acétylparaminophénol (salophène)	Bleu verdâtre	10
Acide acétylsalicylique	0	0
Coumarine	Violacée	4
Saccharine	Blanchâtre	3
Acide sulfanilique	Gris jaunâtre	1
Méta-oxybenzoate de sodium	Violet foncé	2,5
Para- — —	Bleu violacé	3
Acide dioxybenzoïque (résorcylique)	Bleu verdâtre	12,5
Résorcylate de sodium	Violet	2
Novocaïne (chlorhydrate)	Bleu violet	32
Cocaïne (—)	0	0
Stovaïne (—)	0	0

Coumarine.

Ombelliférono.

Daphnétine.

Esculétine.

l'esculétine. Les cristaux du premier de ces composés restent parfaitement obscurs sous le rayonnement ultra-violet, tandis que ceux du second apparaissent violets, cette fluorescence étant exaltée par la glucosidification. La daphnine, dérivant d'un noyau non fluorophore n'est pas fluorescente, contrairement à l'esculine. L'influence de la position des substitutions dans le noyau benzénique est donc mise en lumière par cette étude (tableau III) :

TABLEAU III.

	Fluorescence excitée par la raie 3650 du mercure	
	Couleur	Intensité
Coumarine	Violacée	non mesurable
Ombelliférone	Bleu violacée	»
Esculétine	Violacée	»
Esculine	Violette	9
Daphnétine	Nulle	0
Daphnine	Nulle	0

III. *Alcaloïdes dérivés de l'isoquinoléine et de la tétrahydroisoquinoléine.* — Parmi les alcaloïdes dont la constitution chimique semble le mieux établie, nous pouvons citer ceux qui dérivent de l'isoquinoléine, et que l'on rencontre en particulier soit dans l'opium, soit dans l'hydrastis canadensis. Etant donnée leur étroite parenté, l'examen de leur fluorescence était susceptible de permettre des conclusions sur les noyaux fluorophores qu'ils peuvent renfermer.

On sait que la papavérine, alcaloïde retiré de l'opium, se dédouble

par oxydation ménagée en acide vératrique et diméthoxyisoquinoléine :

CH CH
C
CH^3O-C CH
CH^3O-C N
CH C C
Papavérine CH^2
C
HC CH
CH^3O-C CH
C-OCH^3

CH CH
C
CH^3O-C CH Diméthoxy iso-quinoléine
CH^3O-C N
CH C C

CO^2H
C
HC CH Acide vératrique
CH^3O-C CH
C-OCH^3

On rencontre dans cette même drogue un alcaloïde dérivé de la tétra-hydroisoquinoléine, la narcotine, très voisin de l'hydrastine retirée de l'hydrastis canadensis. Ces deux composés ne diffèrent que par la présence d'un groupe (O-CH^3) dans le noyau isoquinoléine hydrogéné de la narcotine. Par oxydation ménagée, ils donnent d'une part, le même acide aldéhyde, l'acide opianique, et d'autre part, deux produits de constitution bien connue, qui sont respectivement la cotarnine et l'hydrastinine. (Voir les schémas, page 111.)

Enfin, à côté de la narcotine et de la papavérine, il existe dans l'opium, un alcaloïde de constitution chimique très voisine, la narcéine, qui possède une fonction azotée en chaîne latérale :

CH CH^2
C
CH^3O-C CH^3
C N$(CH^3)^2$
C C CH^2
Narcéine O
O CO
CH^2 C
CO^2H-C CH
CH^3O-C CH
C-OCH^3

Nous avons constaté que ces différents corps se comportaient de façon fort différente sous l'action des radiations ultra-violettes, dans les conditions précédemment décrites.

Alors que l'hydrastine présente une fluorescence très intense

Narcotine → Cotarnine

Narcotine → Acide opianique

Hydrastine → Acide opianique

Hydrastine → Hydrastinine

Acide opianique: CHO, C, CO²H-C, CH, CH³O-C, CH, C-OCH³

Hydrastinine: CH, CH², C, CH², O-C, CH², N-CH³, O-C, C, CH, CH²

Hydrastine: CH, CH², C, O-C, CH², CH², N-CH³, O-C, C, CH, CH, O-CH, C, CO-C, CH, CH³O-C, CH, C-OCH³

Narcotine: O-C, CH², C, N-CH³, O-C, C, CH, CH³-O, O-CH, C, CO-C, CH, CH³O-C, CH, C-OCH³

Cotarnine: CH², O-C, N-CH³, CH³-O-C, C, CH²

d'un blanc très légèrement teinté de vert, la narcotine demeure presque obscure et prend à peine une teinte violacée. La papavérine est légèrement fluorescente en bleu très lavé, cependant que la narcéine prend un éclat bleu violacé.

La cotarnine et l'hydrastinine demeurent presque obscures tandis que l'acide opianique émet une fluorescence bleue notable; son sel de potassium l'est beaucoup moins que lui.

L'acide vératrique est beaucoup moins fluorescent que l'acide opianique, et notons en passant que le vératrol, irradié dans un tube de quartz, est également fluorescent en bleu.

Si l'on examine les sels, on constate que le chlorhydrate de

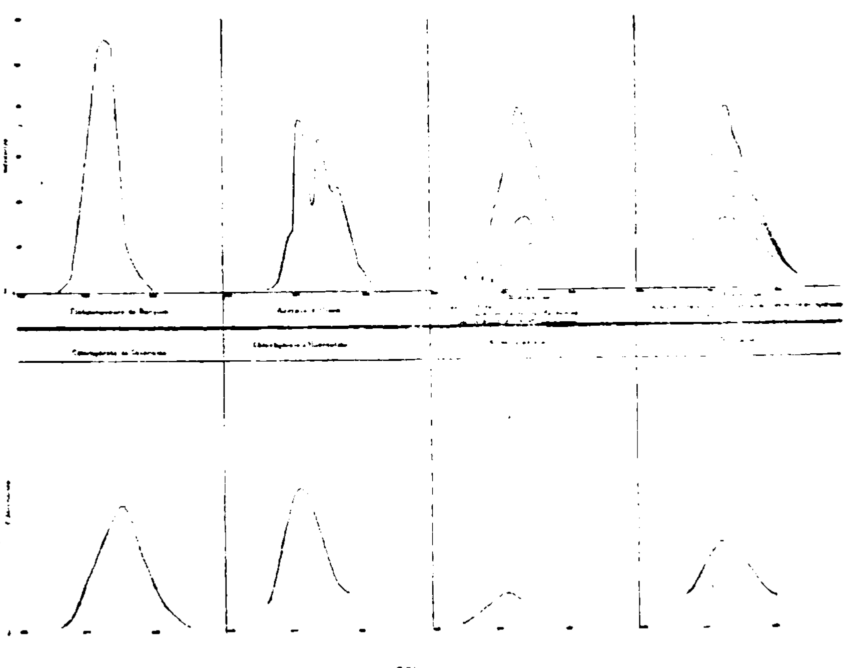


Fig. 8.

cotarnine est très fluorescent (jaune), tandis que la cotarnine ne l'est pas du tout. Le chlorhydrate d'hydrastinine, également fluorescent (bleu), l'est, comme le précédent, plus que sa base. Enfin, le chlorhydrate d'hydrastine est, à ce point de vue, analogue à l'alcaloïde; il en est de même du salicylate d'hydrastine.

De même que dans la série salicylique, l'examen spectrophotométrique des couleurs de fluorescence a donné des résultats très intéressants qui apparaissent à l'examen des courbes ci-dessus (figure 8.)

Nous avons été surpris de ce que certains échantillons d'hydrastine commerciale donnaient des couleurs de fluorescence plus vert jaunâtre que d'autres, et nous avons pensé que ces teintes variables étaient le fait de la présence, en quantité très faible peut-être, d'impuretés possédant un pouvoir inhibiteur sur le développement normal de la fluorescence. En effet, en traçant la courbe de répar-

tition spectrale de l'intensité, pour des échantillons recristallisés plusieurs fois dans le benzène, nous avons remarqué, à chaque nouvelle cristallisation, un accroissement de l'intensité en même temps qu'un déplacement du maximum vers les plus courtes longueurs d'onde et, au moment de la stabilisation de la courbe, l'hydrastine purifiée émettait une fluorescence intense légèrement verdâtre très lavée de blanc, caractéristique de l'alcaloïde amené à un degré de très grande pureté.

Les deux expériences suivantes apportent une confirmation de ce fait. Si l'on additionne, en effet, une hydrastine dont la pureté a été vérifiée par l'essai précédent, de quantités variables de berbérine, par exemple, 1 et 10 0/0, on constate que la présence de ce dernier alcaloïde, qui existe à côté de l'hydrastine dans le rhyzome d'hydrastis, provoque une atténuation considérable de l'intensité de la fluorescence, en même temps qu'un déplacement du maximum d'autant plus marqué vers les grandes longueurs d'onde que la proportion de cette impureté est plus grande. Ce fait n'a d'ailleurs rien de surprenant, car la berbérine, qui a déjà une coloration jaune en lumière visible, est douée d'une fluorescence jaune assez intense sous le rayonnement ultra-violet. On conçoit dès lors que sa présence en proportion, même faible, détermine une altération notable de la fluorescence de l'hydrastine.

Si d'autre part, on prépare de l'hydrastine en partant de la drogue elle-même, et qu'on suive d'abord la purification de l'alcaloïde par son point de fusion, on constate que celui-ci se fixe à 132°, dès la troisième cristallisation dans le benzène. Il est alors très légèrement teinté de jaune, et sa fluorescence est jaune verdâtre très lavée de blanc. L'examen des courbes de fluorescence montre que celle-ci s'élève à chaque cristallisation et que trois nouvelles cristallisations sont encore nécessaires pour que la courbe se stabilise, tandis que le point de fusion demeurait constant au bloc de Maquenne.

On assiste d'abord, au cours des cristallisations successives, à un déplacement des intensités maxima vers la droite, puis vers la gauche pour demeurer enfin à λ : 5300. Il semble donc que l'on élimine deux groupes d'impuretés possédant un pouvoir inhibiteur de sens contraire et disparaissant successivement à mesure que la purification est plus poussée.

Ces expériences démontrent que la courbe représentant le rayonnement du corps fluorescent peut devenir intéressant comme criterium de pureté de nombreux corps cristallisés.

L'étude spectrophotométrique de la fluorescence du salicylate d'hydrastine pouvait permettre de faire apparaître la part respective de l'acide salicylique et celle de l'hydrastine dans ce phénomène. En réalité l'examen de la courbe obtenue (courbe 6, figure 7) prouve l'influence prépondérante de l'hydrastine par rapport à celle de l'acide salicylique, quoique l'on constate un déplacement assez faible de l'intensité maxima vers les plus grandes longueurs d'onde. Ce sel, d'ailleurs, est très sensible à l'action du rayonnement ultra-violet qui provoque son noircissement rapide, et les courbes d'intensité tracées après un certain temps d'irradiation présentent, par suite, de nombreux points aberrants.

Un fait d'altération photochimique comparable, quoique infiniment moins rapide, se passe dans le cas de la novocaïne qui devient légèrement grise après plusieurs heures d'irradiation et ceci peut expliquer que, dans l'étude de la fluorescence de composés de molécule assez fragile, on puisse parfois constater des différences sensibles, au cours des déterminations spectrophotométriques.

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont consignés au tableau IV.

TABLEAU IV.

	Fluorescence provoquée par la raie 3650 du mercure	
	Couleur apparente	Intensité
Papavérine	Bleu lavé de blanc	6
Hydrastine	Blanc très légèrement verdâtre	55
Narcotine	Violet très obscur	Non mesurable
Narcéine	Bleu violacé	7
Acide vératrique	Bleu lavé	5
Acide opianique	Bleu lavé	10
Opianate de K	Bleuâtre	5
Hydrastinine	Presque nulle	Non mesurable
Cotarnine	»	»
Chlorhydrate d'hydrastine.	Bleu	36
Salicylate d'hydrastine...	Blanc légèremt verdâtre	55
Chlorhydrate d'hydrastinine	Très faible	4
Chlorhydrate de cotarnine.	Jaune	35

L'évaluation de l'intensité a été faite par comparaison avec le salicylate de soude dont l'intensité est représentée par 20.

Si l'on examine les sulfates des divers alcaloïdes précédents, en solution aqueuse, ils se distinguent nettement les uns des autres. La solution de sulfate de cotarnine soumise au rayonnement ultraviolet est obscure. Au contraire, la solution de sulfate d'hydrastinine présente une fluorescence bleuâtre extrêmement intense. Dans les conditions de nos expériences, le maximum d'intensité correspond à une dilution de $1/10^4$, la limite extrême de perceptibilité étant de l'ordre $1/10^{11}$. Notons, à ce sujet, que cette limite n'atteint que $1/10^{10}$ dans le cas des solutions de fluorescéine, dont l'intensité de fluorescence est bien connue.

Les solutions de sulfate d'hydrastine ne présentent aucune fluorescence au moment même de leur préparation. Celle-ci se développe lentement par suite de l'altération de cet alcaloïde en solu-

tion aqueuse. Au bout d'une heure à froid, une solution de sulfate d'hydrastine est aussi fluorescente qu'une solution de sulfate d'hydrastinine. Cette transformation est très rapide si l'on opère à chaud et elle est instantanée sous l'action de quelques gouttes d'eau oxygénée. Là encore les phénomènes de fluorescence présentent un intérêt remarquable pour vérifier l'altération de solutions aqueuses de sels assez fragiles.

Remarque. — Nous avons indiqué sur la figure 8 les courbes de fluorescence du platinocyanure de baryum, sel dont les propriétés à cet égard sont bien connues et dont l'intensité, déterminée par le calcul de l'aire de la courbe, est supérieure à celle de l'hydrastine (62 au lieu de 55).

D'autre part, l'examen du spectre de fluorescence de l'azotate d'urane montre de nombreuses bandes, dont la place exacte est déterminée par les minima de la courbe tracée. Il est bien certain que la localisation des bandes est faite, d'une manière générale, avec une rigueur plus satisfaisante par ce procédé, que par le simple examen spectrographique.

CONCLUSIONS.

Les nombreuses applications de l'étude des phénomènes de fluorescence apparaissent donc dans les différents domaines de la chimie : chimie organique et chimie analytique (chimie pharmaceutique, toxicologie, recherches judiciaires, etc...) et sont d'un intérêt incontestable lorsque l'on ne peut opérer que sur des traces très faibles de composés, ce qui est le cas dans de fréquentes recherches. En outre, l'utilisation de telles méthodes physiques paraît très recommandable pour effectuer l'identification ou vérifier la pureté d'un composé chimique; elles sont, en effet, d'une grande sensibilité et présentent l'avantage de ne pas détruire le corps soumis à l'expérience, ce que l'on peut reprocher aux réactions chimiques en général.

(Travail effectué au Laboratoire de l'Identité judiciaire. Paris)

N° 5. — Étude optique de bases indaniques; par Ch. COURTOT et A. DONDELINGER.

(4.11.1924.)

Ce mémoire a pour objet l'étude optique des bases indaniques dont le principe de préparation a été donné aux *C. R.*, t. **177**, p. 536 et t. **178**, p. 493.

A. — *Réfraction moléculaire* (Tableau I).

Pour la N-orthotolylindanylamine, qui est solide, la réfraction spécifique a été calculée en appliquant la règle des mélanges et la formule de Lorentz-Lorenz :

(I) $100\, r$ solution $= p\, r$ substance $+ (100 - p)\, r$ dissolvant

r désignant la réfraction spécifique de la solution, de la sub-

A. — *Réfraction moléculaire.*

Tableau I.

Nomenclature des bases	Point d'ébullition	D_4^{15}	n_D^{15}	M_r trouvée	M_e	M_k
Indanylamine	96-97°/8mm	1,0380	1,5619	41,55	41,38	41,51
N-Méthylindanylamine	106-107°/15mm	0,9981	1,5411	46,29	46,18	46,33
N-Diméthylindanylamine	99-100°/10mm	0,9803	1,5357	51,19	51,14	51,29
N-Ethylindanylamine	106-107°/7mm	0,9846	1,5342	50,85	50,80	50,95
N-Diéthylindanylamine	131-132°/19mm	0,9542	1,5218	60,39	60,37	60,53
N-Phénylindanylamine	202-203°/15mm	1,0910	1,6215	67,43	65,67	66,76
N-Orthotolylindanylamine	201°/15mm	solide	solide	Voir le texte		
N-Métatolylindanylamine	210-211°/16mm	1,0742	1,6122	72,18	70,29	71,38
N-Paratolylindanylamine	203°/15mm	solide	solide	Voir le texte		
N-Xylylindanylamine	218°/17mm	1,0600	1,6037	76,87	74,91	75,99
N-Méthyl N-Phénylindanylamine	191-192°/11mm	1,0790	1,6165	72,27	70,63	72,15
N-Ethyl N-Phénylindanylamine	193-194°/12mm	1,0647	1,6065	76,81	75,24	76,77
N-Méthyl N-Benzylindanylamine	197-198°/17mm	1,0438	1,5775	75,29	75,24	75,40
N-Méthyl N-Benzylaniline	171°/13mm	1,0475	1,6071	64,96	63,59	65,11
N-Ethyl N-Benzylaniline	173°/12mm	1,0330	1,5975	69,64	68,21	69,73

stance et du benzène, pris comme dissolvant. p est le poids de substance contenu dans 100 grammes de solution. Nous avons :

$D_4^{25} = 0,89031$ pour la solution de N-orthotolylindanylamine
$n_D^{25} = 1,50761$ — —

Pour le benzène :

$$D_4^{25} = 0,87371 \quad \text{et} \quad n_D^{25} = 1,49797$$

d'où :

$$\eta \text{ solution} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0,33459 \quad \eta \text{ dissolvant} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0,33547$$

On tire de la formule (I) : η substance $= 0,32641$ puisque $p =$ 9,637, et la réfraction moléculaire est, par suite : $M_T = 0,32641 \times 223 = 72,79$.

De même, pour la N-paratolylindanylamine, nous avons :

$D_4^{25} = 0,89679$ pour la solution et $n_D^{25} = 1,51165$ $p = 13,6865$
d'où : η solution $= 0,33481$ et η substance $= 0,32784$

La réfraction moléculaire est, par suite : $M_T = 73,02$.

Les pesées, dans tous les cas, sont ramenées au vide. Pour les liquides, l'indice de réfraction a été déterminé avec le réfractomètre d'Abbe. Pour les solutions des bases solides, le réfractomètre d'Abbe ne nous donnait pas de valeurs constantes par suite de l'évaporation du benzène ; nous avons dû employer le réfractomètre de Pulfrich et, dans ces cas, les mesures ont été faites à 25°. Les réfractions moléculaires sont calculées en appliquant la formule en n^2. M_T indique la R. M. trouvée ; M_E est la R. M. calculée avec les incréments d'Eisenlohr : 1,100 pour l'hydrogène ; 2,418 pour le carbone ; 1,733 pour une double liaison et :

2,322	pour un azote d'amine	primaire
2,502	—	secondaire
2,840	—	tertiaire

M_B est la R. M. calculée avec les mêmes incréments pour l'hydrogène, le carbone et la double liaison, mais avec les incréments suivants, de Brühl, pour l'azote :

2,446	pour un azote d'amine	primaire aliphatique
2,649	—	secondaire aliphatique
2,996	—	tertiaire aliphatique
3,590	—	secondaire arylique
4,363	—	tertiaire arylique

Il ressort des données expérimentales du tableau I que le groupement α-indanyle agit, du point de vue réfractométrique, comme un substituant aliphatique, méthyle ou éthyle par exemple, ou alicyclique comme le benzyle, c'est-à-dire qu'il ne crée aucune perturbation dans la R. M. des bases secondaires ou tertiaires lorsque les atomes d'hydrogène du groupe NH^2 de l'indanylamine sont

substitués par des radicaux aliphatiques ou alicycliques ou par les deux à la fois. En effet : l'indanylamine. la méthylindanylamine, la diméthylindanylamine, l'éthylindanylamine, la diéthylindanylamine ainsi que la méthylbenzylindanylamine possèdent des R. M. sensiblement égales aux R. M. calculées, d'une part, avec l'incrément d'Eisenlohr, d'autre part, avec l'incrément de Brühl, pour l'azote.

Lorsque l'azote de l'α-indanylamine est soudé directement à un noyau benzénique, nous devons considérer deux cas :

1° Celui des amines tertiaires telles que la méthylphénylindanylamine et l'éthylphénylindanylamine. En adoptant les incréments d'Eisenlohr, nous avons une exaltation de 1,61 et 1,58 unités de la R. M. expérimentale sur celle calculée M_1. Au contraire, en adoptant les incréments de Brühl, nous observons une bonne concordance entre l'expérience et la théorie M_B. Dans les anilines tertiaires, possédant un radical indanyle et un radical aliphatique, du point de vue réfractométrique, le radical indanyle se comporte comme un substituant aliphatique ou alicyclique. Nous voyons, en effet, que, dans la méthylbenzylaniline et l'éthylbenzylaniline, le radical benzyle agit comme le radical indanyle : il ne donne lieu à aucune exaltation de la R. M. si l'on adopte l'incrément de Brühl pour l'atome d'azote d'une amine tertiaire dont l'N est soudé directement à un noyau benzénique.

2° Celui des amines secondaires telles que la phénylindanylamine, l'ortho, la méta et la paratolylindanylamine ainsi que la xylylindanylamine Pour trois de ces corps, la R. M., établie directement à partir des liquides, nous donne une exaltation de 0,67 à 0,88 sur la R. M. calculée avec l'incrément de Brühl pour l'azote d'amine secondaire arylique. Il y a là un phénomène imprévu et intéressant à signaler puisque pour la méthylaniline et la méthylorthotoluidine les R. M. trouvées sont sensiblement égales aux R. M. calculées avec l'incrément de Brühl. Nous nous proposons d'examiner ce que donne le radical benzyle dans des bases analogues : benzylaniline, ortho, méta et paratolylbenzylamines.

Pour les R. M. de l'ortho et de la paratolylindanylamine, que nous avons déterminées en solution benzénique, nous trouvons une exaltation beaucoup plus grande, de 1,41 et 1,61. Cette différence dans l'exaltation pouvait provenir soit de la position du groupe méthyle dans le noyau benzénique, soit du dissolvant. Pour résoudre cette question, nous avons pris la R. M. de la métatolylindanylamine liquide, puis en solution benzénique, à 25°. Nous trouvons 72,31 pour le liquide et 73,10 en solution. Cette dernière valeur est identique, aux erreurs d'expériences près, aux R. M. de l'orthotolylindanylamine et de la paratolylindanylamine, en solution benzénique : 72,79 et 73,02. Il semble donc bien qu'il y ait une même exaltation pour la phénylindanylamine et ses dérivés méthylés dans le noyau benzénique quelle que soit la position du groupe méthyle dans la molécule. Nous ne vérifions pas, pour ces amines secondaires, l'observation de Ley et Pfeiffer (1) qui ont

(1) *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 365.

constaté dans les diméthylanilines substituées par un radical méthyle ou un atome de chlore, une influence dépressive, sur la R.M., du substituant situé en ortho de l'azote. Des expériences sont en cours pour étudier l'influence de la position du groupe méthyle dans des bases tertiaires tout à fait analogues à celles de Ley et Pfeiffer, les diindanylanilines ortho, méta et para méthylées.

Nous ne vérifions pas, dans les *o.*, *m.* et *p.* tolylindanylamines, de différence entre les points d'ébullition aussi marquée que celle signalée par les auteurs allemands entre la paraméthyldiméthylaniline et l'orthométhyldiméthylaniline.

Cependant, il convient de signaler que, du point de vue chimique, l'orthotolylindanylamine se comporte d'une façon particulière. En effet, alors qu'à température ordinaire, toutes les bases secondaires que nous avons étudiées dégagent une molécule de méthane lorsqu'on les traite par l'iodure de méthylmagnésium, il faut, pour l'orthotolylindanylamine, élever la température à 120-125° pour obtenir le dégagement gazeux, qui est alors quantitatif.

B. — *Spectres d'absorption.*

Nous avons étudié les spectres d'absorption des amines précédentes (Tableau I) et en outre ceux de la diindanylamine, de la méthyldiindanylamine, de la β-naphtyldiindanylamine, de la diphénylindanylamine, des ortho, méta et paranitrophénylindanylamines. Cet examen a été effectué avec le nouvel appareil de la maison Jobin-Yvon. Nous sommes heureux de remercier ici ces dévoués et savants constructeurs qui ont mis entre les mains des chimistes un appareil bien étudié, très simple, par suite d'un prix abordable.

La cuve de quartz, dans laquelle est mise la solution, a une épaisseur de 6 mm. Nous partons d'une solution-mère $\frac{M}{500}$ correspondant au 0 sur les graphiques et nous la diluons progressivement suivant la formule $\frac{M}{500 \times (1,5)^n}$ c. à. d. que nos concentrations sont :

$$\frac{M}{750} \quad \frac{M}{1125} \quad \frac{M}{1687,5} \quad \frac{M}{2531,5} \quad \frac{M}{3797} \quad \frac{M}{5695} \quad \frac{M}{8543} \quad \text{et} \quad \frac{M}{12815} \quad \text{dilution 8.}$$

Dans l'établissement des courbes, nous portons en ordonnées les logarithmes des concentrations et en abscisses les valeurs $\frac{1}{\lambda}$ proportionnelles aux fréquences. Le spectre d'absorption de l'indanylamine elle-même n'a pas été étudié, à cause de la facilité extraordinaire avec laquelle cette base absorbe le gaz carbonique de l'air.

Interprétation.

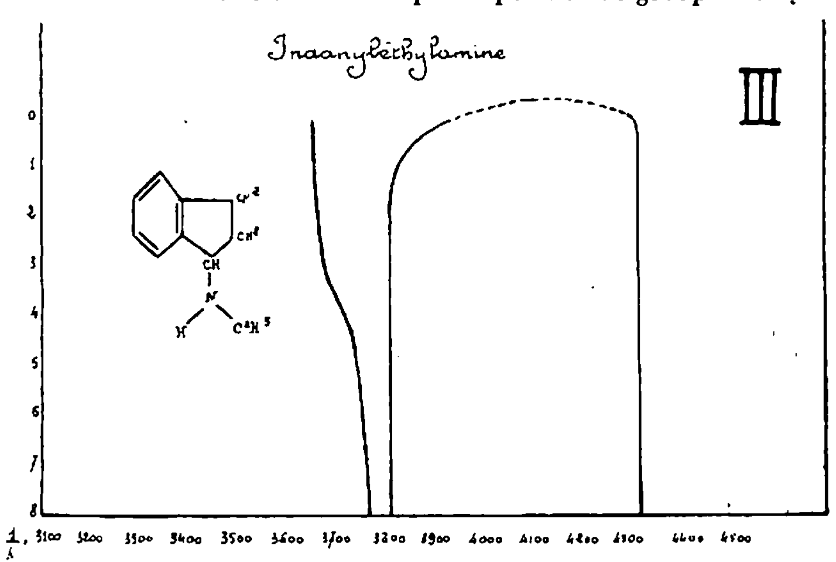
Les spectres de la méthylindanylamine, de la diméthylindanylamine, de l'éthylindanylamine et de la diéthylindanylamine

sont comparables. Le groupe éthyle a un effet hyperchrome et légèrement bathochrome par rapport au groupe méthyle.

Il convient de rapprocher de ces spectres ceux de la méthylbenzylindanylamine, de la diindanylamine et de la méthyldiindanylamine. On observe l'action chromogénique plus marquée du radical indanyle par rapport au radical benzyle.

Mais toutes ces amines, comparées aux indanylamines α, substituées à l'azote par un radical benzénique, sont peu chromogéniques dans l'ultra-violet. Elles sont incolores pour l'œil.

La phénylindanylamine, l'ortho, la méta et la paratolylindanylamine ont des spectres d'allure générale comparable. Une bande 3730-3820 semble être déterminée par la position du groupe méthyle



Indanyldiéthylamine

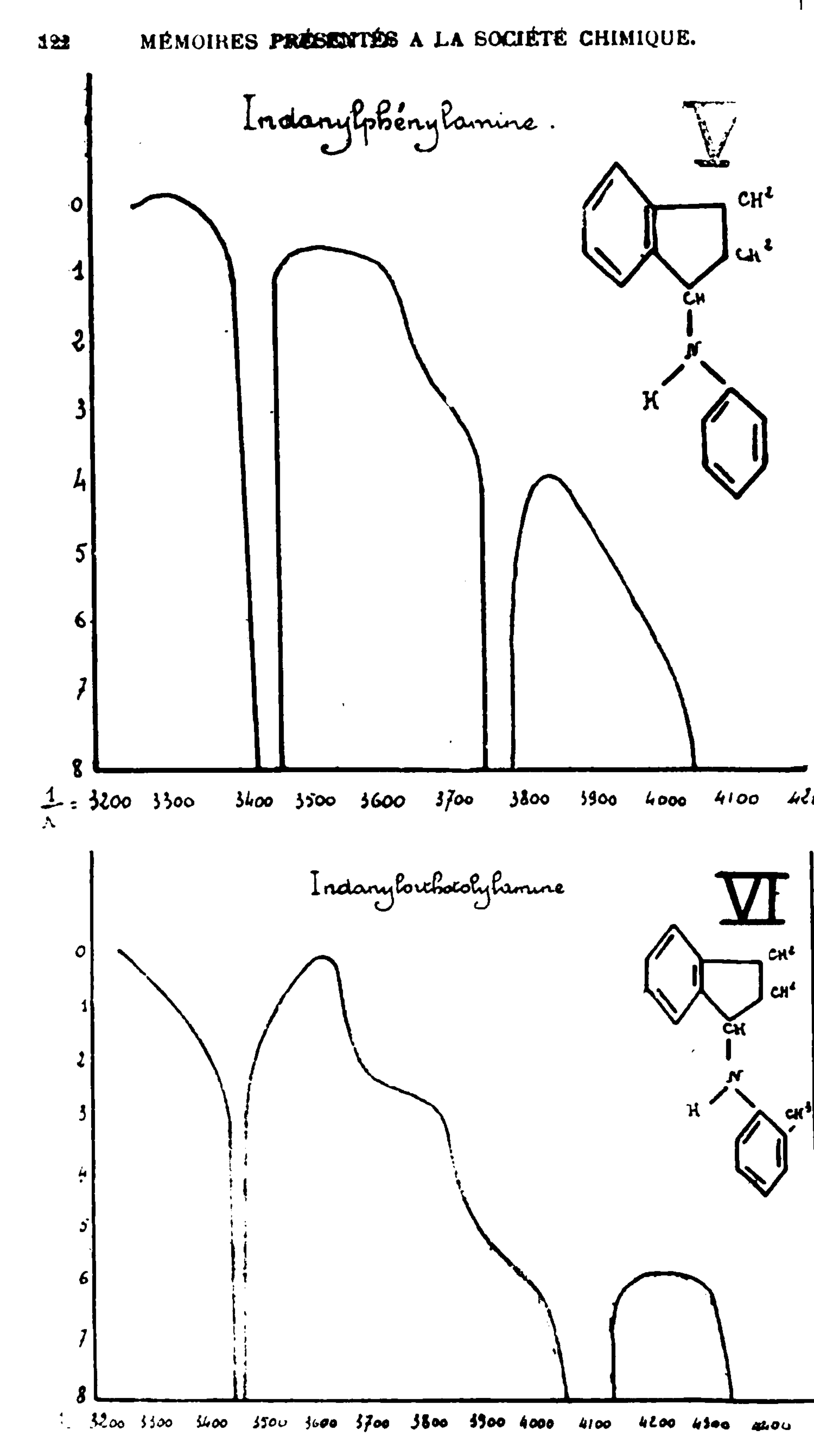
IV

CH², CH², CH, N, C²H⁵, C²H⁵

0 1 2 3 4 5 6 7 8

1/λ, 3100 3200 3300 3400 3500 3600 3700 3800 3900 4000 4100 4200 4300 4400 4500

dans le noyau benzénique. A peu près nulle pour l'ortho, elle est déjà marquée pour la méta, et s'accentue particulièrement pour la paratolylindanylamine. Il est à noter que, dans ces bases, le groupe méthyle est hypsochrome en ce sens qu'il recule l'absorption continue vers les courtes longueurs d'onde par rapport à la phénylindanylamine; mais, dans les dérivés méthylés *o.*, *m.* et *p*-



Indanylphénylamine.
V
CH²
CH²
CH
N
H
0
1
2
3
4
5
6
7
8
1/λ = 3200 3300 3400 3500 3600 3700 3800 3900 4000 4100
Indanylorthotolylamine
VI
CH²
CH²
CH
N
H
CH³
0
1
2
3
4
5
6
7
8
3200 3300 3400 3500 3600 3700 3800 3900 4000 4100 4200 4300 4400

le groupe méthyle est hyperchrome en position para. Ley et Pfeiffer (*loc. cit.*) ont signalé une action analogue dans les méthyl-diméthylanilines.

Nous conférons à la molécule une action chromogénique nettement plus marquée, lorsque nous introduisons soit un nouveau

Indanylmétatolylamine

VII

0 1 2 3 4 5 6 7 8

$\frac{1}{\lambda}$ = 3200 3300 3400 3500 3600 3700 3800 3900 4000 4100 4200 4300 4400 4500

Indanylparatolylamine

VIII

0 1 2 3 4 5 6 7 8

$\frac{1}{\lambda}$ = 3200 3300 3400 3500 3600 3700 3800 3900 4000 4100 4200 4300 4400 4500

groupe méthyle dans le noyau benzénique avec la diméthyl-2.4-phénylindanylamine d'une part, soit un groupe méthyle ou éthyle à l'azote avec la N-méthyl N-phénylindanylamine et la N-éthyl-N-phénylindanylamine d'autre part. Ces trois bases ont des spectres d'absorption très voisins.

Nous observons que la méthylphénylindanylamine, base tertiaire, absorbe davantage que ses isomères les tolylindanylamines.

Indanylxylylamine

IX

Indanylméthylphénylamine

X

Soulignons que le second groupe méthyle, dans la xylylindanylamine, a une action batochrome marquée, bien que situé en ortho par rapport à l'azote. Ley et Pfeiffer ont observé dans les *o.* méthyl et diméthyldiméthylanilines, une action hypsochromique du groupe méthyle dans cette position.

Nous arrivons à des bases extrêmement chromogéniques dans l'ultra-violet, mais encore incolores pour l'œil avec la diphénylin-

Indanyléthylphénylamine

XI

Indanyl méthylbenzylamine

XII

danylamine et la β-naphtyldiiudanylamine. Cette dernière base possède nne remarquable fluorescence bleu violet.

Nous passons aux bases colorées avec les ortho, méta et para-

Diindanylamine

XIII

Diindanylméthylamine

XIV

nitrophénylindanylamines, qui possèdent toutes trois une zone d'absorption dans le visible, très faible pour le dérivé méta, forte pour le dérivé ortho et plus accentuée encore pour le dérivé para quoique déplacée de 200 A. environ vers les plus courtes longueurs d'onde. Pour ces bases colorées dans le visible, nous avons utilisé

Diindanyl-β naphtylamine

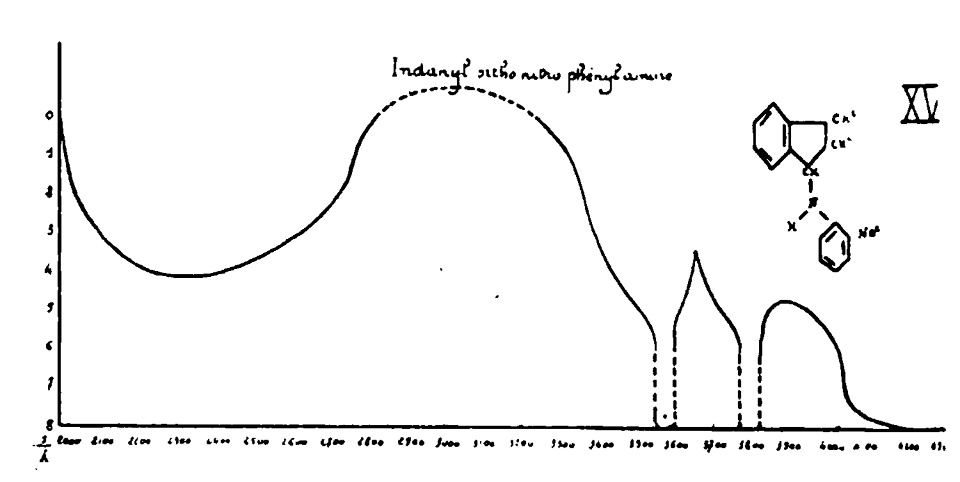
XV

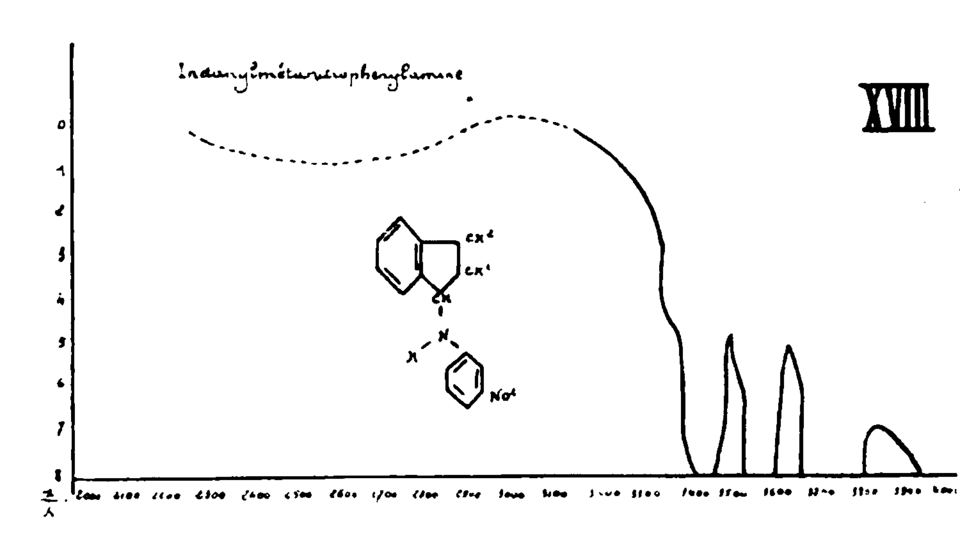
Indanyl diphénylamine

XVI

les plaques panchromatiques V. R. Lumière qui sont seusib jusqu'à $\lambda = 7000$ A.

Dans cette série de bases, les spectres d'absorption permettent différencier facilement les dérivés ortho, méta et paranitrés al que la différenciation est plus difficile pour les dérivés méthyl





Conclusions.

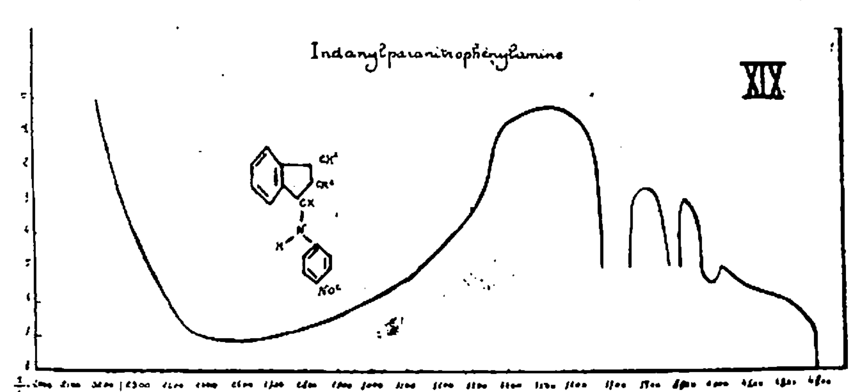
En résumé, cette étude nous montre :

Du point de vue réfractométrique, une exaltation de la R. M tout à fait imprévue dans les anilines substituées à l'azote par radical indanyle, telles que la phénylindanylamine, la métatolylin danylamine et la xylylindanylamine alors que la R. M. de méthylaniline, de l'éthylaniiine et de l'orthotolylméthylaniline, pa exemple, ont des valeurs normales en adoptant l'incrément d Brühl pour l'atome d'azote d'amine secondaire arylique. Si le anilines sont substituées à la fois par un radical indanyle et par u radical aliphatique, la R. M. des bases tertiaires reprend u

valeur normale, toujours avec l'incrément de Brühl pour l'N d'amine tertiaire arylique.

Du point de vue absorptiométrique, le groupe indanyle est moins actif que le groupe phényle, mais possède cependant une action chromogénique plus marquée que le radical benzyle. On peut ainsi prévoir que le radical indanyle pourra être avantageusement substitué au radical benzyle dans les nombreuses bases utilisées actuellement dans l'industrie des colorants. C'est ce que nous nous proposons de vérifier prochainement.

Le radical hydrocarboné est chromogéniquement plus actif lorsqu'il est substituant à l'azote dans la phénylindanylamine que lorsqu'il est substituant au carbone dans le noyau benzénique.



Nous devons rapprocher cette observation de celle faite par Carmichel et Bayrac (1) sur les indophénols.

L'examen des spectres d'absorption permet, dans cette série, de différencier des isomères ortho, méta et para substitués dans le noyau benzénique; cette différenciation est pénible pour le substituant méthyle, extrêmement facile, au contraire, pour le substituant nitro.

Le substituant en para a une action hyperchromique par rapport aux substituants ortho et méta.

L'examen de la xylylindanylamine, de la N-éthyl N-phénylindanylamine et de la N-méthyl N-benzylindanylamine, trois isomères, donne des spectres dont la comparaison est particulièrement suggestive quant à l'action chromogénique du noyau benzénique soudé directement à l'azote.

Certains auteurs ont cherché une corrélation entre les R. M. et les spectres d'absorption. A une dépression de la R. M. correspondrait une absorption moins grande que celle observée sur un corps à R. M. normale ou exaltée (incréments pour l'N de Brühl). Dans notre série, nous ne pouvons tirer une conclusion du même ordre. En effet, les phénylindanylamines substituées par un ou deux radicaux méthyles dans le noyau benzénique ont une R. M.

(1) *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 485.

nettement exaltée alors que la N-méthyl N-phénylindanylamine et la N-éthyl N-phénylindanylamine ont une R. M. conforme à la calculée et cependant ces dernières sont plus chromogéniques que les bases secondaires. Il est prématuré, semble-t-il, de tirer une relation entre ces deux propriétés avant de posséder une base expérimentale plus étendue dans des séries voisines. C'est dans cette direction que nous poursuivons cette étude.

N° 6. — Spectres d'absorption du pyrrol et de ses dérivés. 3e communication : l'influence des groupes NH^2 et (NH-CO-NH^2) sur les spectres d'absorption des dérivés du pyrrol; par M. Cz KORSCHUN et Mme C. ROLL.

(23.7.1924.)

Le but de cette recherche est de fixer les différentes influences qu'exercent sur le noyau pyrrolique les groupes NH^2 et (H^2N-CO-NH)- ainsi que l'hydrogène et CH^3 en position 1.

En outre, nous étudions dans le présent mémoire, l'influence produite par HCl sur les spectres des dérivés aminés et des uréides pyrroliques, ainsi que l'influence de NaOH sur les spectres des uréides.

Nous avons déjà utilisé les mêmes dérivés du pyrrol pour étudier l'influence du groupe CH^3 (voir notre 2e communication) (1).

La figure 1 représente les courbes d'absorption ; la courbe I correspond à l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-monocarbonique-4 (formule I) ; le dérivé méthylé en position 1 de cet éther est représenté par la

```
H³C-C-NH-C-CH³            H³C-C-N(CH³)-C-CH³
    ||     ||                 ||          ||
   HC——————C-COOC²H⁵         HC———————————C-COOC²H⁵
       (I)                          (II)
```

courbe II (formule II); la courbe III correspond à l'uréide, dérivé du même éther, toujours en position 1 (formule III), enfin la courbe IV représente le dérivé aminé correspondant (formule IV).

```
H³C-C-N(NH-CO-NH²)-C-CH³        H³C-C-N(NH²)-C-CH³
   ||               ||              ||          ||
  HC————————————————C-COOC²H⁵      HC———————————C-COOC²H⁵
          (III)                          (IV)
```

Il est facile de constater que la courbe I coïncide presque avec la courbe IV qui est faiblement déplacée vers le rouge, la courbe II se place à droite de ses deux courbes.

Dans la 2e communication nous nous sommes arrêtés sur les relations qui existent entre les éthers diméthyl-2.5- et triméthyl-2.3.5-pyrrol-monocarboniques-4 et nous avons conclu que l'introduction d'un faible auxochrome CH^3 dans le noyau diminue, en général, la transparence de la substance. Mais l'introduction du même groupe en position 1 produit l'augmentation de la transparence. Il est possible que CH^3 fixé à l'azote puisse lui enlever plus

(1) *Bulletin*, 1923, t. 33. p. 55.

d'affinité que ne le fait l'hydrogène, ce qui aurait pour effet l'affai-

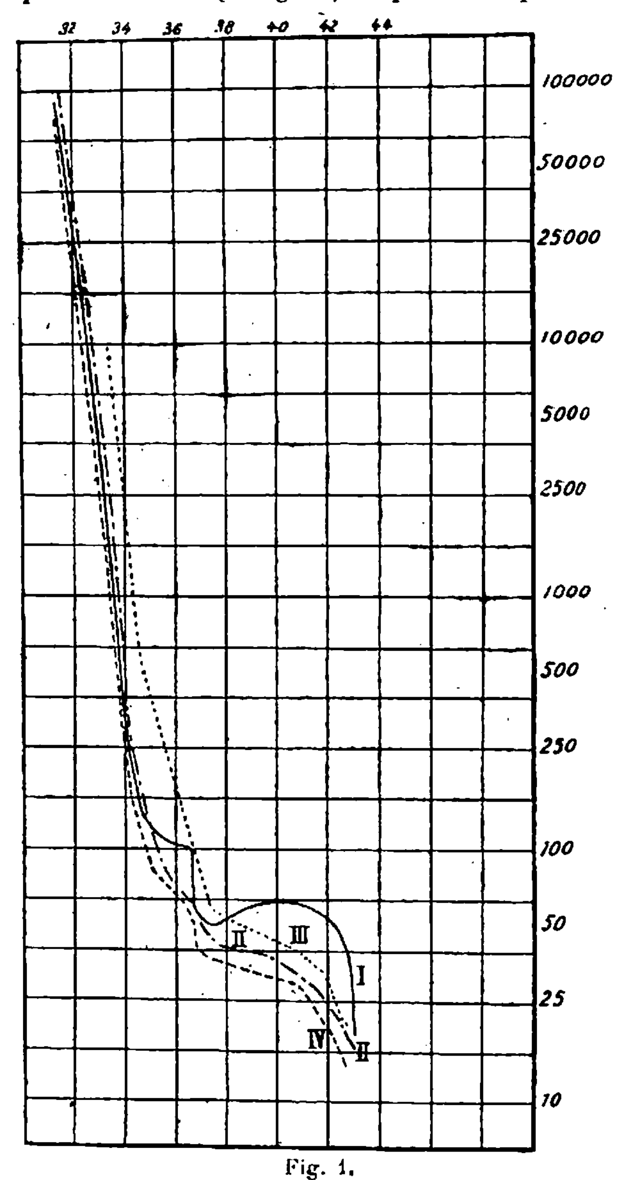


Fig. 1.

blissement des valences résiduelles de l'azote qui le relient avec les deux atomes de C voisins :

N
C C
C C

La courbe, déplacée vers l'ultra-violet sous l'influence de CH^3 en position 1 revient à sa place quand le CH^3 est remplacé par un auxochrome plus fort $-NH^2$. En comparant les courbes I, II et IV, on voit que les bandes d'absorption des dérivés aminé-1 et méthylé-1 sont déplacées vers les épaisseurs plus faibles que les bandes de l'éther diméthyl-2.5-pyrrolique.

TABLEAU I.

	1re bande d'absorption		2e bande d'absorption	
	1/λ	mm.	1/λ	mm.
Éthers :				
Diméthyl-2.5-pyrrol-monocarbonique-4	3600	100	3700	50
Triméthyl-1.2.5-pyrrol-monocarboniqne-4	3559	80	3752	40
Amino-1-diméthyl-2.5-pyrrol-monocarbonique-4	Extension à 3500-3650	80-60	3700	40
Uréido-1-diméthyl-2.5-pyrrol-monocarbonique-4	"	"	3700	60

Conclusion : l'introduction dans le noyau pyrrolique d'un groupe NH^2 en position 1 augmente l'intensité d'absorption. Les bandes d'absorption des dérivés aminé et méthylé en position I sont presque identiques, quoique le premier présente une faible augmentation d'intensité des bandes.

Il en est tout autrement si on substitue à l'hydrogène en position 1 un groupe $-HN-CO-NH^2$. On voit d'après la figure 1 que la courbe III du dérivé uréide est déplacée vers l'ultra-violet par rapport à d'autres courbes. On peut expliquer ce déplacement en considérant le groupe $-NH-CO-NH^2$ comme un auxochrome plus faible que CH^3 ; cette supposition est confirmée par le fait que l'intensité de la seconde bande d'absorption du dérivé uréidé est moins prononcée que celle des trois autres dérivés. Le déplacement de la courbe vers l'ultra-violet a provoqué un rapprochement de deux bandes qui ont formé une extension de la courbe.

En comparant la courbe de l'éther triméthyl-2.3.5-pyrrol-monocarbonique-4 (formule V) avec celles des éthers amino-1- (formule VI),

$$\begin{array}{ccc} H^3C-C-NH-C-CH^3 & & H^3C-C-N(NH^2)-C-CH^3 \\ \| \quad\quad\quad \| & & \| \quad\quad\quad\quad \| \\ H^3C-C\text{———}C-COOC^2H^5 & & H^3C-C\text{————}C-COOC^2H^5 \\ (V) & & (VI) \end{array}$$

méthyl-1- (formule VII) et uréido-1-triméthyl-2.3.5-pyrrol-monocarboniques-4 (formule VIII), nous observons les mêmes effets que

ci-dessus. On voit d'après la figure 2 que la courbe correspondante

$$\begin{array}{l} H^3C{-}C{-}N(CH^3){-}C{-}CH^3 \\ \quad\ \ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ H^3C{-}C{-\!-\!-\!-\!-\!-}C{-}COOC^2H^5 \end{array} \quad (VII) \qquad \begin{array}{l} H^3C{-}C{-}N(NH{-}CO{-}NH^2){-}C{-}CH^3 \\ \quad\ \ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ H^3C{-}C{-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-}C{-}COOC^2H^5 \end{array} \quad (VIII)$$

du dérivé aminé (courbe IV) coïncide à peu près avec la courbe de l'éther triméthyl-2.3.5-pyrrol-monocarbonique-4 (courbe I), tandis

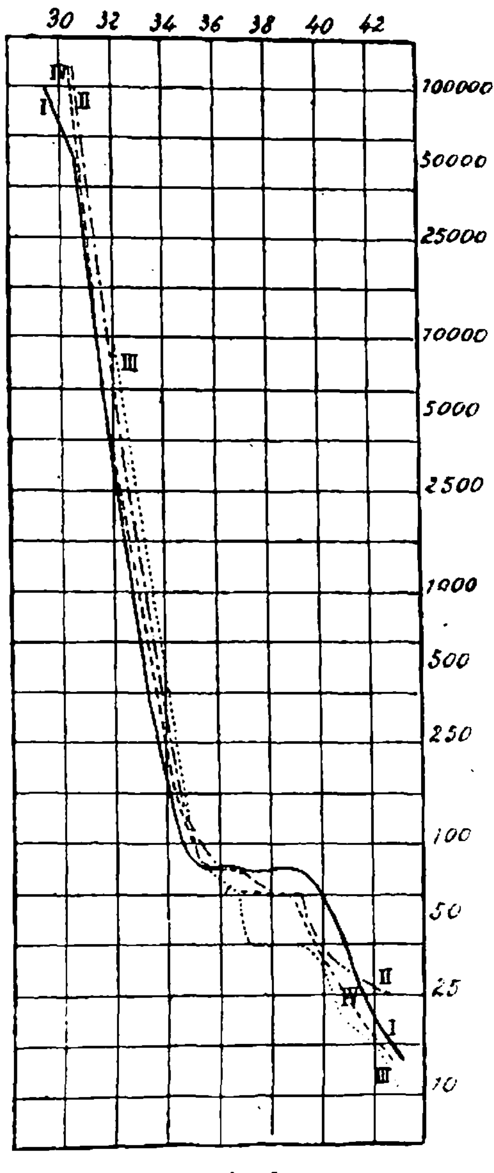


Fig. 2.

que celle du dérivé tétraméthylé (courbe II) est déplacée vers l'ultra-violet. En même temps l'intensité de la seconde bande de l'éther triméthyl-2.3.5-pyrrol-carbonique est moins forte que celle d'une bande correspondante du dérivé méthylé en position 1 (tableau 2).

TABLEAU II.

	1re bande		2e bande	
	1/λ	mm.	1/λ	mm.
Éthers :				
Triméthyl-2.3.5-pyrrol-mono-monocarbonique-4..........	3550	80	3700	80
Tétraméthyl-1.2.3.5-pyrrol-mo-monocarbonique-4..........	3600	80	3800	60
Amino-1-triméthyl-2.3.5-pyrrol-monocarbonique-4..........	»	»	Extension à 3500–3850	100–60
Uréido-1-triméthyl-2.3.5-pyrrol-monocarbonique-4..........	Extension à 3550–3700	80–60	Extension à 3700–3900	40

Comme il était à prévoir d'après les observations précédentes, l'intensité de la seconde bande du dérivé aminé est plus forte que celles du triméthyl-2.3.5-dérivé et du tétraméthyl-1.2.3.5-dérivé. Enfin, la courbe de l'uréide (courbe 3) est déplacée vers l'ultra-violet par rapport à la courbe de l'éther triméthyl-2.3.5-pyrrolmonocarbonique ainsi que par rapport aux courbes des dérivés aminé et méthylé en position 1 du même éther, cependant l'intensité de la seconde bande est plus forte que celle des trois dérivés mentionnés.

Nous avons déjà indiqué dans notre 2e communication que le dérivé uréidé présente deux courbes d'absorption; ce fait s'explique facilement, si on tient compte de l'introduction d'un groupe CH^3 dans le dérivé uréidé en position 3; cette substitution empêche la coïncidence de deux courbes en affaiblissant le déplacement de la courbe vers l'ultra-violet.

En comparant le spectre de l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4 (formule IX) avec ceux des dérivés aminé (formule X) méthylé

$$\begin{array}{c} H^3C-C-NH-C-CH^3 \\ \| \qquad\quad \| \\ H^5C^2OOC-C——C-COOC^2H^5 \\ \text{(IX)} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H^3C-C-N(NH^2)-C-CH^3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H^5C^2OOC-C———C-COOC^2H^5 \\ \text{(X)} \end{array}$$

formule XI) et uréidé (formule XII) en position 1, nous constatons de nouveau les mêmes relations observées ci-dessus. En effet, la courbe du dérivé aminé (figure 3, courbe III) coïncide avec la courbe de l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique (courbe I), celle du dérivé uréidé par rapport aux courbes indiquées est déplacée

très sensiblement vers la partie ultra-violette du spectre, tandis que la courbe du dérivé 1-méthylé (courbe II) a une position intermé-

$$\begin{array}{c} H^3C-C-N(CH^3)-C-CH^3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H^5C^2OOC-C\text{———————}C-COOC^2H^5 \end{array}$$

(XI)

$$\begin{array}{c} H^3C-C-N(NH-CO-NH^2)-C-CH^3 \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ H^5C^2OOC-C\text{—————————————}C-COOC^2H^5 \end{array}$$

(XII)

diaire. Les intensités des bandes d'absorption des quatre dérivés sont presque égales entre elles (tableau 3).

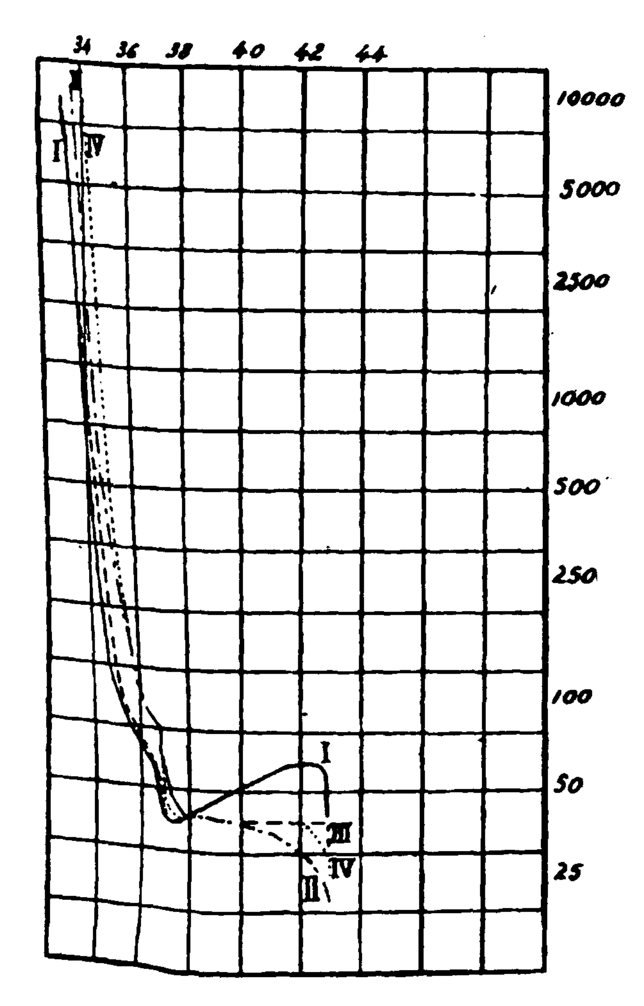


Fig. 3.

Si notre point de vue sur l'influence du groupe NH² en position 1 est exact, l'augmentation de la saturation du groupe NH² doit provoquer un déplacement de la courbe vers l'ultra-violet et un affaiblissement d'intensité. Cette supposition se confirme tout à fait à l'examen des spectres des éthers 1-amino-1-diméthyl-2.5-pyrrol-

TABLEAU III.

	1re bande		2e bande	
	1/λ	mm.	1/λ	mm.
Éthers :				
Diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4	Extension à 3500-3650	100-60	3750	40
Triméthyl-1.2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4	Extension à 3600-3670	100-80	de 3800	40-32
Amino-1-diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4	Extension à 3553-3618	80-60	de 3701	40
Uréido-1-diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4	Extension à 3600-3667	100-80	de 3715	40

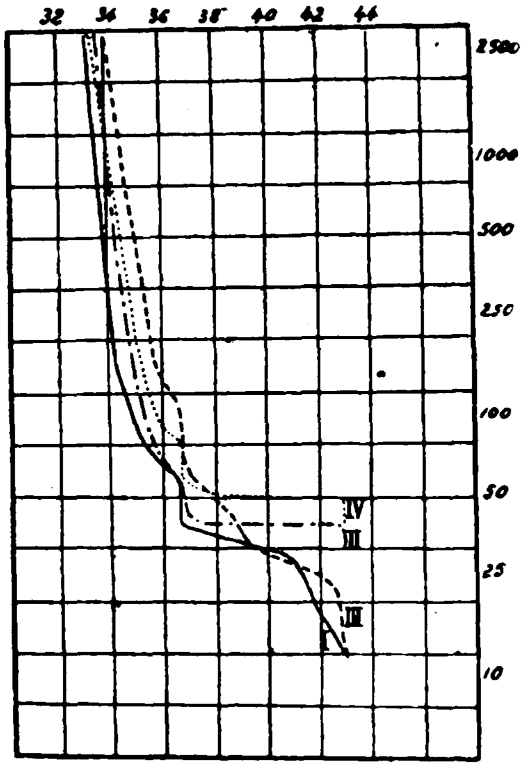


Fig. 4.

monocarbonique (figure 4, courbe I) et de l'éther amino-1-diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-2.4 (courbe III) en solution dans l'alcool,

préalablement saturé du gaz HCl jusqu'au titre binormal. HCl se fixe sur l'azote en augmentant la saturation du groupe NH^2; ceci a pour résultat un déplacement de la courbe du spectre vers l'ultra-violet et un affaiblissement d'intensité des bandes d'absorption. En effet, la première bande de l'éther amino-1-diméthyl-2.5-pyrrol-monocarbonique en solution neutre (courbe I) se trouve à 1/2 3500-3650 à la hauteur 80-60 mm., en solution acide, à 1/2 3570-3670 à la hauteur 160-120 mm. Les bandes d'absorption de la substance en solution acide sont peu prononcées, parce que la courbe du spectre est déplacée vers l'ultra-violet.

Si l'on compare les courbes relatives à l'éther amino-1-diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4 en solutions neutre (courbe II) et acide (courbe IV), on observe les mêmes relations ; cependant ces deux courbes sont bien plus rapprochées l'une de l'autre que les deux courbes correspondantes de l'éther monocarbonique. Cette différence s'explique par le fait connu que les propriétés basiques du dérivé dicarbonique sont moins prononcées que celles du dérivé monocarbonique (tableau IV).

TABLEAU IV.

	1re bande		2e bande	
	1/λ	mm.	1/λ	mm.
Éther monocarbonique aminé :				
a) Sol. alcoolique	3500–3650	80–60	3700	40
b) Sol. acide	3570–3670	140–120	3750	50
Éther dicarbonique aminé :				
a) Sol. alcoolique	3553–3618	80–60	de 3701	40
b) Sol. acide	3579–3667	100–80	de 4000	60

On peut observer aussi bien l'influence du changement de degré de la saturation en étudiant les dérivés uréidés en position 1. La solution uréido-1-diméthyl-2.5-pyrrol-monocarbonique-4 dans HCl alcoolique (figure 5, courbe II) présente un produit d'addition plus ou moins instable, c'est pourquoi la saturation de l'azote, lié à N du noyau, augmente très peu, et les courbes des solutions neutre (courbe I) et acide se confondent. La solution du dérivé uréidé dans NaOH, dissout dans l'alcool dilué se comporte autrement. Cette substance forme un sel avec NaOH, mais la réaction étant réversible, il s'établit un équilibre mobile :

$$-NH-CO-NH^2 \underset{H^2O}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} -N{=}(ONa)-NH^2$$

L'azote qui fait partie de la dite substance, quand elle est à l'éta énolique, enlève à l'azote du noyau une partie relativement grand de son affinité, c'est pourquoi l'affaiblissement de la saturation d groupement uréide est bien plus net lors de la formation d'un se que dans le cas d'addition de HCl. C'est cette diminution de satu ration du dérivé uréidé qui est la cause de déplacement du spectr

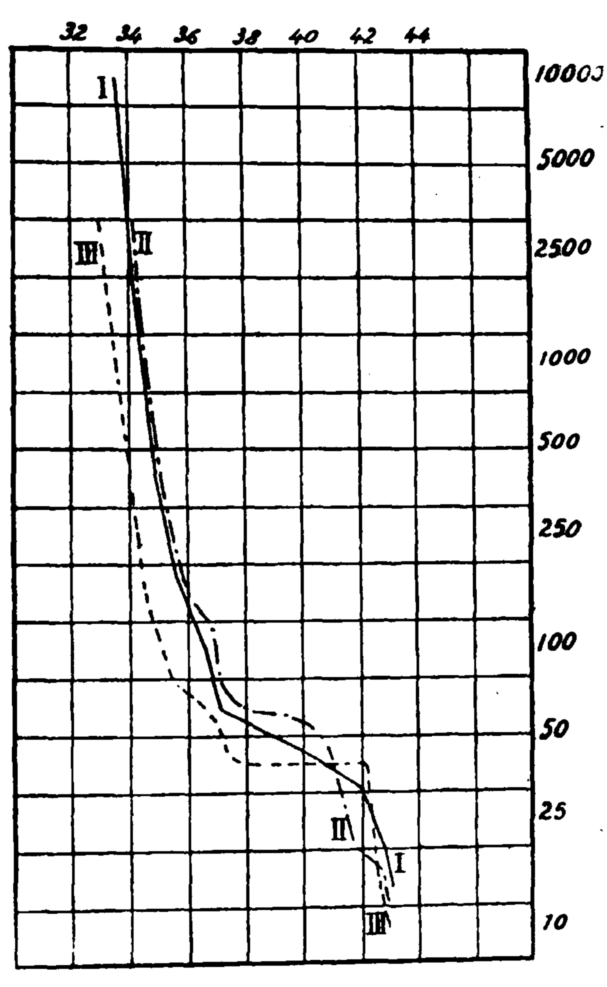


Fig. 5.

vers le rouge et en même temps de l'augmentation d'intensité des bandes d'absorption (courbe III). Notons un fait assez remarquable : le dérivé uréidé en solution alcaline présente deux bandes d'absorption qui se confondent en une seule bande en solution neutre. L'apparition de deux bandes s'explique par le déplacement du spectre du dérivé uréidé vers le rouge.

Les faits observés pour le spectre du dérivé uréidé-monocarbonique en solution acide et alcaline se répètent sur les spectres des mêmes solutions du dérivé uréidé-dicarbonique. La courbe du spectre d'absorption de l'éther uréidé-1-diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbo-

nique-3.1 en solution acide (figure 6, courbe II) coïncide en somme avec la courbe de la même substance en solution neutre (courbe I). Cette coïncidence peut s'expliquer par le fait que le dérivé uréidé qui est assez bien soluble dans l'alcali possède des propriétés acides et n'étant pas une base, ne peut pas former de produits d'addition avec HCl. La courbe du dérivé uréidé en solution alcaline (courbe III)

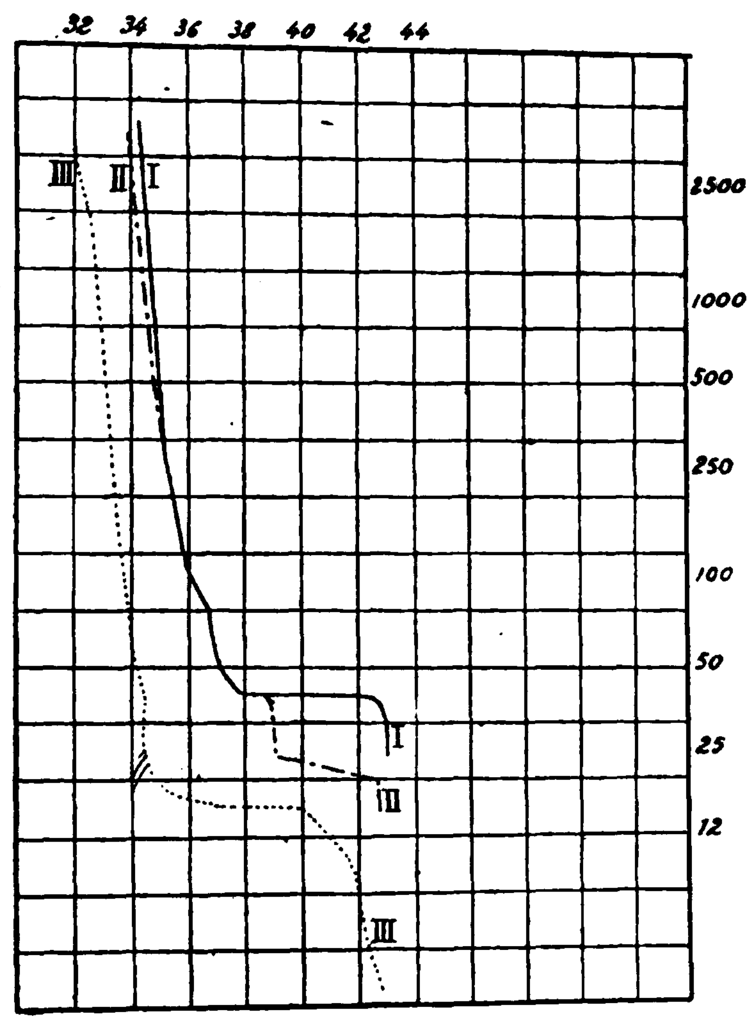


Fig. 6.

ainsi que la courbe du dérivé uréidé-monocarbonique, est déplacée vers le rouge et présente en même temps un grand renforcement d'intensité. En effet, la bande d'absorption en solution alcaline se déclare par une extension de la courbe à 1/1 3500–1000 à la hauteur de 20-16 mm.

En comparant les spectres des solutions alcalines des uréides monocarbonique (figure 7, courbe I) et dicarbonique (courbe II), on observe un déplacement de la courbe du dernier beaucoup plus fort vers le rouge. Le phénomène s'explique par le fait que les pro–

priétés acides du dérivé dicarbonique sont beaucoup plus pr
cées que celles du dérivé monocarbonique.

Conclusions :

1. Les groupes auxochromes en position 1 changent la dist
tion des affinités résiduelles dans le noyau du pyrrol et pe
leur influence d'auxochrome.

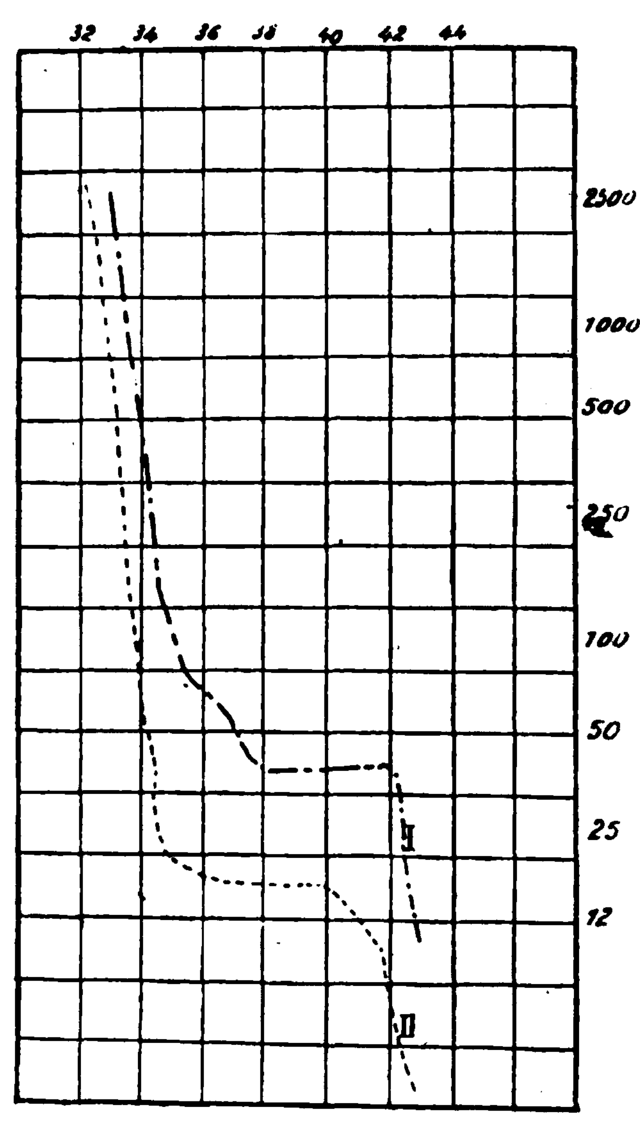


Fig. 7.

2. Dans le cas où la position 1 est occupée par les groupes
ou uréides, les courbes du spectre se déplacent vers l'ultra-vi

3. Le groupe NH^2 en position 1 n'occasionne presque pas
déplacement des courbes.

4. Le décroissement du degré de la saturation des dérivés
pyrrol en position 1 stimule un renforcement de la saturation
déplacement du spectre vers le rouge. L'augmentation de la sat
tion provoque le déplacement vers l'ultra-violet.

N° 7. — **Quelques expériences sur la production de l'hydrogène actif; par MM. H. COPAUX, H. PERPEROT et R. HOCART.**

(28.11.1924).

On sait par les publications de divers auteurs dont le premier en date paraît avoir été Langmuir, en 1912, que l'hydrogène prend une activité spéciale, très éphémère d'ailleurs, quand il est soumis à l'action d'un champ électrique intense ou d'une haute température, suivie d'un refroidissement subit.

Ces deux procédés ne sont pas les seuls qui déterminent l'activation de l'hydrogène; on en a cité beaucoup d'autres, qui rappellent en général les divers modes de formation de l'ozone, mais un cas particulièrement curieux est celui où l'hydrogène, passant sur un catalyseur, acquiert, dit-on, par ce seul contact, une activité minime qu'il emporte avec lui et qu'on peut reconnaître, par exemple, à l'abaissement de la température de réduction d'un oxyde, comparée au point de réduction commençante du même oxyde dans l'hydrogène ordinaire.

Nous avons voulu reproduire cette réaction, à la fois singulière et intéressante en ce qu'elle touche à la catalyse, et notre essai de vérification nous a conduits à des expériences plus étendues, que nous allons décrire, en commençant par l'action du champ électrique, dont les effets sont certains.

I

Activation de l'hydrogène dans un champ électrique.

A. *Sous pression réduite.*

Nous avons fait construire pour nos expériences des tubes à écharges de formes diverses, dont la plus commode est celle que eprésente en perspective la figure 1.

L'appareil est en verre Pyrex, à deux électrodes d'Al, avec onducteurs en fil de tungstène, pour la traversée du verre. Il porte n tube laboratoire T, fermé par un bouchon rodé, à longue douille tubulaire, où l'on peut loger un thermomètre pour surveiller la température moyenne de l'espace T, qui contiendra les réactifs. On entretient dans tout l'appareil une basse pression, de l'ordre de 0,5 à 1 mm. de Hg, par une trompe double à vapeur de mercure, de H. Weiss, tandis que par le robinet R, on admet de minimes quantités de gaz hydrogène, dégagé par électrolyse d'une solution d'acide hosphorique sous une cloche jaugée, permettant d'en mesurer le volume, avant et après l'expérience. Le gaz est ensuite séché sur $CaCl^2$.

Notre appareillage électrique consistait en un transformateur de 3KVA, permettant d'élever à 10.000 ou à 20.000 volts la tension du secteur d'alimentation, à 110 volts et 42 périodes, avec réglage du courant primaire par une bobine de self.

L'aspect du tube, après fermeture du courant, est bien celui des

longs tubes à décharge décrits par R. W. Wood (1) : une lueur remplit d'abord tout l'espace compris entre les deux électro sans pénétrer dans le raccord du tube-laboratoire, et vire peu à au rouge vif.

Vue au travers d'un spectroscope à main, la lueur lilas se ré

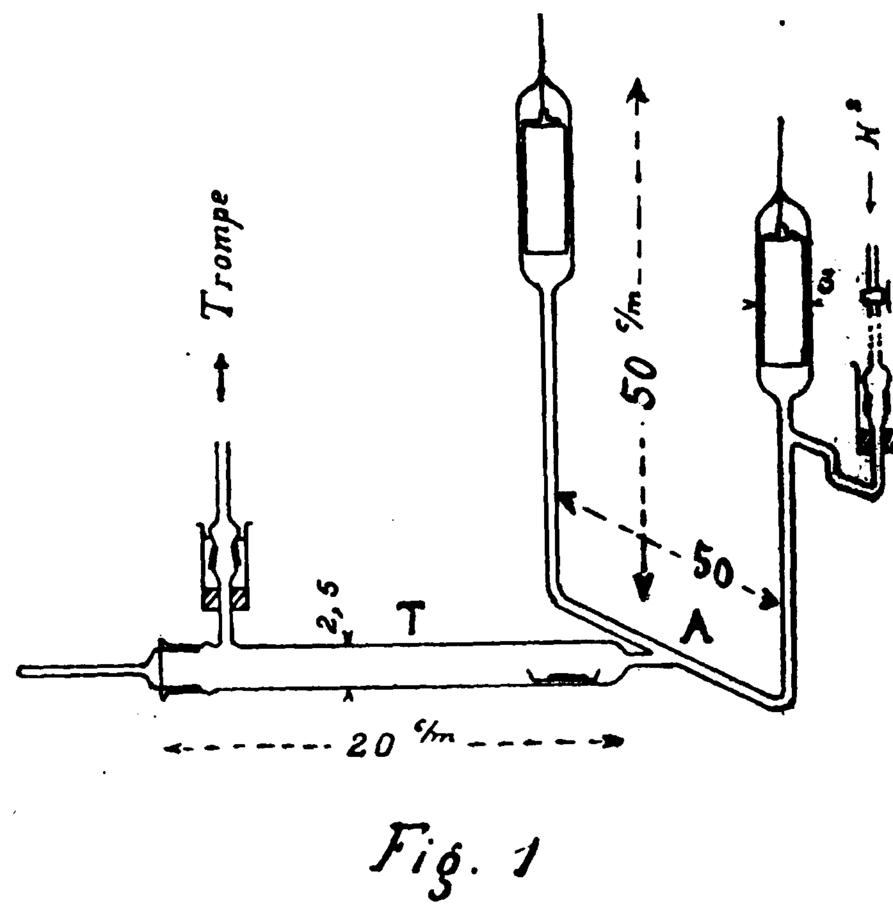


Fig. 1

en un spectre assez diffus, qui est le spectre secondaire de l'hyd gène, tandis que la décharge rouge vif donne la belle série raies intenses du spectre de Balmer, presque exemptes de spe secondaire. D'après R. W. Wood et d'autres physiciens, le spe secondaire appartient aux molécules H^2, le spectre de Balmer, a atomes H, produits instables de la rupture des molécules, et s spectre de Balmer apparaît plus complet et plus pur dans les lo tubes à décharges, c'est parce que l'hydrogène atomique s'y tro en grande partie éloigné des électrodes et moins exposé à l'e accélérateur qu'on leur attribue sur la recomposition $2H \rightarrow H^2$.

Or, s'il n'est pas directement prouvé que l'H atomique se confo avec l'hydrogène actif, il est tout au moins probable qu'il parti à sa formation et c'est pourquoi nous avons préféré adopter forme du long tube à décharges dans nos expériences d'activat électrique.

(1) *Phil. Mag.*, 1921, t. **42**, p. 729 et 1922, t. **44**, p. 538.

Il est d'ailleurs très rare que la décharge rouge ait un aspect homogène; elle reste ordinairement tachée de plages lilas, surtout dans un tube imparfaitement nettoyé ou qui a déjà fonctionné pendant quelques heures par intermittences, ce qui vient à l'appui de la différence de constitution qu'on suppose entre les deux décharges, et aussi de l'intervention probable des catalyseurs dans le retour de l'une à l'autre.

Avec un tube en verre ordinaire, la luminescence rouge apparaît plus difficilement et se montre moins durable; le tube, fortement échauffé, s'emplit d'une lueur jaune intense et se déforme après une dizaine de minutes, ce qui oblige à rompre le courant.

Essais de réaction de l'hydrogène activé par la décharge sur quelques substances réductibles avec changement de couleur.

Nous avons soumis à l'action de l'hydrogène activé par la décharge quelques matières réductibles, pour choisir entre elles un corps fixe, indifférent à l'hydrogène normal et qui se réduise dans l'hydrogène actif, avec un changement de couleur très sensible. Voici les substances essayées : matières colorantes aisément réductibles, acide iodique additionné d'empois d'amidon, chloro-platinate de sodium, acide silicomolybdique, oxyde molybdique, oxyde tungstique.

Les matières colorantes étaient dissoutes dans l'eau, et de leur solution, on imbibait des bandes de papier à filtrer pur qu'on laissait ensuite sécher. La solution incolore d'acide iodique et d'empois était employée sous la même forme; le chloroplatinate de sodium, dissous et additionné de CO^3Na^2, était supporté par une lamelle de biscuit de porcelaine pour éviter l'action éventuelle du papier sur ce mélange instable; les autres réactifs étaient pris en poudre sèche.

Le papier réactif, ou le réactif seul, déposé dans une nacelle de porcelaine, était introduit, jusqu'à une distance de 4 ou 5 cm. du point A, dans le tube-laboratoire, refroidi extérieurement par un manchon de papier à filtrer qu'on maintenait humide, de telle sorte que durant l'expérience, la température intérieure n'excédait pas 22° à l'extrémité de la nacelle la plus éloignée de la décharge, et 32° à l'autre extrémité. Puis la trompe était mise en marche et l'hydrogène admis avec précaution.

Conditions moyennes des expériences. — Pression intérieure : 0,6 à $0^{mm},8$ de mercure.

Energie dépensée : 1350 KVA environ.

Durée d'exposition du réactif : 15 minutes, en trois temps de 5 minutes chacun, avec interruptions pour laisser refroidir le tube à décharges.

Après l'expérience, on comparait le réactif avec un peu de la même substance, exposée dans l'hydrogène à basse pression, pendant le même temps, mais sans décharge.

Résultats. — Eosine, acide picrique. Non modifiés.

Carmin d'indigo, indigotine II. Décoloration très nette, non réversible pour l'indigotine, par exposition à l'air atmosphérique.

Orangé II, fortement décoloré.

Safranine T, fortement décolorée, avec recoloration partielle, au contact de l'air.

Acide iodique et empois. Coloration brune intense.

Chloroplatinate de sodium. Réduction, avec tache grise.

Acide silicomolybdique. Nous avons fait l'essai de ce réactif, parce que l'un de nous, en l'étudiant autrefois, avait constaté l'extrême facilité avec laquelle il se réduit, en passant de la couleur jaune vif au vert plus ou moins foncé. Incidemment, nous avons eu un nouvel exemple de cette facilité de réduction; lorsqu'on enferme dans un même flacon des cristaux pulvérisés d'acide silicomolybdique et un globule de mercure, sans contact avec les cristaux, l'acide silicomolybdique verdit superficiellement au bout de quelques heures, par réaction sur la vapeur de mercure, dont la tension n'est pourtant, comme on sait, que de 1/1000 de mm. de Hg, à 20°.

Dans l'hydrogène activé par la décharge, l'acide silicomolybdique vire nettement, dès la première minute écoulée, et devient vert foncé, après cinq minutes d'exposition.

Oxyde tungstique. Oxyde molybdique. Ces deux corps ont été préparés sous une forme pulvérulente aussi active que possible, en chauffant à 400° au plus, dans une atmosphère d'oxygène, du tungstate ou du molybdate d'ammoniaque purs; l'un, WO^3, est jaune, l'autre, MoO^3, blanc, très légèrement bleuâtre, et tous les deux sont très sensibles aux actions réductrices. Après cinq minutes d'exposition dans le tube T, la surface de l'un ou de l'autre oxyde devient bleuâtre, alors qu'un autre échantillon, exposé pendant une demi-heure dans l'hydrogène, sous le même débit et la même pression, sans décharge, ne marque aucun changement de teinte appréciable, même lorsqu'on porte le tube T jusqu'à la température de 70° par chauffage électrique.

Pour être plus sûrs que les effets observés sur ces deux oxydes n'étaient dus qu'à l'hydrogène, nous avons répété nos expériences dans un courant d'azote, dépouillé de matières combustibles et d'oxygène par passage successif sur CuO et Cu chauffés au rouge, puis séché sur P^2O^5. Les conditions de la décharge, la pression du gaz, la position des réactifs dans le courant gazeux étant les mêmes que dans le cas de l'hydrogène, aucune réduction n'a été observée, ni sur WO^3, ni sur MoO^3, après 20 minutes d'exposition.

L'acide silicomolybdique, essayé aussi dans l'azote, a subi une réduction appréciable, mais due peut-être à sa sensibilité aux vapeurs de mercure, certainement présentes dans notre appareil.

En définitive, nous avons donné la préférence aux deux oxydes WO^3 et MoO^3, stables et faciles à préparer, et spécialement à l'oxyde molybdique, un peu plus sensible que l'autre à la réduction.

Dosage approximatif de l'activation.

La mesure du degré de réduction éprouvé par MoO^3, après son exposition dans l'hydrogène actif, est un moyen de déterminer l'ordre de grandeur de l'activation. Moyen grossier d'ailleurs, car le contact entre un gaz très raréfié et un réactif en poudre compacte

ne peut être qu'imparfait, et de plus, l'intensité de la réduction dépend de la distance entre le réactif et le point où cesse la décharge, puisque l'activité de l'hydrogène dure un temps très court, de l'ordre de la seconde, et cesse complètement de se faire sentir, pour une pression de 0,5 mm. environ de Hg, quand on éloigne le réactif à 30 cm. environ du point A.

Il suffit même d'interposer entre le point A et l'oxyde MoO^3 un corps solide quelconque à grande surface, une toile de platine ou de nickel, un tampon de coton de verre, pour ralentir ou supprimer le bleuissement.

Sous ces réserves, le degré de réduction a été dosé de la manière suivante, afin de comparer approximativement l'efficacité des divers procédés d'activation.

On prend un poids connu de MoO^3, toujours voisin de $0^{gr},15$, et après bleuissement dans l'hydrogène activé, on l'introduit dans une fiole que l'on a remplie de gaz carbonique; on ajoute $1^{cc},5$ d'acide phosphorique en solution de densité 1,75 et l'on chauffe au bain-marie, en faisant passer un courant de CO^2 dans le flacon, pour éviter une oxydation par l'air atmosphérique. En quelques minutes, la poudre molybdique est dissoute; on laisse alors refroidir, on ajoute 80 cc. d'eau bouillie froide, et dans la solution légèrement bleutée, on verse une liqueur titrée contenant $1/2500^e$ de mol. gr., soit 0,0632 gr. de MnO^4K par litre.

Nous avons reconnu, par des essais préalables sur un échantillon d'oxyde molybdique partiellement réduit, que ce procédé, dû à Fontès et Thivolle (1), donne des résultats constants et précis, à la condition de bien observer les deux précautions que nous venons de mentionner : emploi d'une dose limitée d'acide phosphorique, dissolution et titrage en atmosphère non oxydante.

Il est indispensable, au surplus, de diminuer le volume de permanganate versé d'une correction relative à MoO^3 lui-même, qui, malgré sa préparation dans un courant d'oxygène, est toujours légèrement réduit et consomme, pour un poids de $0^{g},15$ environ, 1 cc. de solution à 0,0632 gr. de MnO^4K par litre.

Nous avons calculé le pouvoir réducteur en grammes d'hydrogène, en admettant que 1 mol. gr. de MnO^4K est capable d'oxyder 5H, autrement dit, qu'un litre de la solution employée, à 0,0632 gr. de MnO^4K, correspond à 0,002 gr. de H, et nous avons rapporté la masse d'hydrogène actif ainsi calculée à celle du gaz sorti de la cloche graduée de l'électrolyseur et ayant traversé l'appareil pendant la durée de la décharge (voir tableau, p. 147).

B. — *Activation de l'hydrogène dans un champ électrique, sous la pression atmosphérique.*

Cette partie de nos essais a été exécutée dans un tube à effluves ayant la forme connue, représentée par la figure 2 et souvent employée pour la production de l'ozone. L'hydrogène était du gaz

(1) *Bull. Soc. chim. biol.*, 1922, t. 4, p. 614; 1923, t. 5, p. 325.

électrolytique commercial, livré en tubes d'acier sous pression et contenant en volume 0,9 0/0 d'oxygène; il passait dans un compteur, puis sur une colonne d'amiante platinée non chauffée, où il se débarrassait par combustion de la majeure partie de l'oxygène qu'il contenait, ensuite, dans un barbotteur à SO^4H^2 concentré et enfin dans l'effluveur.

Il en sortait par une large tubulure T, où il rencontrait l'oxyde

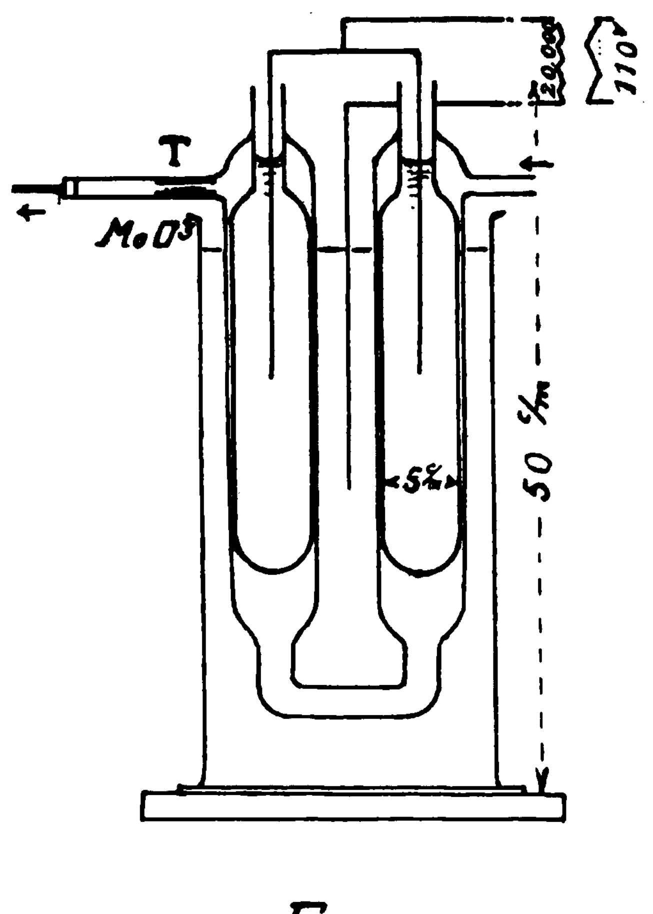


Fig. 2

MoO^3, étalé en couche mince dans un tube de diamètre un peu plus petit que le tube T.

Sous une différence de potentiel de 10.000 volts, aucune réduction de MoO^3 n'était perceptible, même après une heure d'application; sous 20.000 volts, la réduction était sensible à l'œil, quoique bien inférieure à celle que nous avions obtenue sous pression réduite.

Dans les deux cas, nous le répétons, les pouvoirs réducteurs observés sont des minima, certainement inférieurs aux teneurs

d'hydrogène actif qu'on trouverait, si elles pouvaient être dosées instantanément et totalement.

RÉSULTATS.

Temps d'exposition en minutes	Pression dans l'appareil	Énergie consommée dans le circuit primaire	Poids de MoO³ exposé	Centimètres cubes de MnO⁴K versés	Hydrogène ayant traversé l'appareil pendant l'expérience — en cc. à 0 et 76	en mgr.	Pouvoir réducteur (corrigé) exprimé en mgr. de H	Pouvoir réducteur rapporté à 100 gr. d'hydrogène soumis à la décharge
		A. — Sous la pression réduite.						
	mm	a v	gr					0/0
4	0,3	30,5 × 54	0,1435	11,5	14	1,3	0,021	1,6
3	0,4	30 × 53	0,161	10,5	7,6	0,69	0,019	2,7
2	0,6	30 × 50	0,151	10,5	21	1,9	0,019	1
2	0,7	30 × 50	0,100	10,3	15	1,37	0,024	1,8
		B. — Sous la pression atmosphérique.						
		a v	gr					0/0
30	atm.	2 à 3 × 110	0,112	0,9	4000	360	0,004	0,001
»	»	»	0,083	0,9	3000	270	0,008	0,003

La tension aux bornes du circuit secondaire était de 20.000 volts.

II

Essais d'activation de l'hydrogène par contact avec un catalyseur.

Emploi du soufre comme réactif.

Il est dit dans un mémoire récent de Paul Anderson sur « quelques propriétés de l'hydrogène exsorbé du platine et du palladium » (1), que l'hydrogène sommairement desséché, ayant passé sur du noir de palladium ou de l'amiante platinée et aussitôt sur du soufre, commence à réagir à partir de 80-83°, en donnant des traces perceptibles de H^2S, alors que l'hydrogène normal, sans catalyseur, ne commence à réagir sur le soufre que vers 115°.

Nous avons repris cette expérience de la manière suivante. Le gaz dont nous nous sommes servis était de l'hydrogène commercial, contenant 0,9 0/0 de O^2, sans traces de soufre ni de composés sulfurés.

(1) *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1153.

Le soufre, fraîchement cristallisé dans le sulfure de carbone et pulvérisé, était renouvelé à chaque essai, pour éviter que l'hydrogène sulfuré, produit dans une expérience précédente, et resté en partie occlus dans le soufre, ne vienne troubler l'expérience suivante, en se dégageant peu à peu, ainsi qu'il nous est arrivé quelquefois au début.

Pour catalyseur, nous avons adopté ces pastilles de silicate de magnésie imprégné de platine divisé qu'on emploie dans les auto-allumeurs de gaz d'éclairage; elles sont plus maniables et plus actives que l'amiante palladiée ou platinée, préparée selon les recettes ordinaires des laboratoires, et leur activité est plus durable. Une préparation d'amiante platinée devient incandescente dans un jet d'hydrogène, mais cesse de rougir dans le gaz d'éclairage, quand elle a subi déjà une première incandescence; au contraire, les pastilles de self-allumeurs, lorsqu'elles sont de bonne fabrication, rougissent dans le gaz d'éclairage, un nombre quelconque de fois consécutives.

Le mode opératoire consistait simplement à faire passer l'hydrogène sur une colonne d'amiante platinée pour le désoxygéner, puis dans un barbotteur à acide sulfurique concentré, et enfin dans un tube laboratoire, où il rencontrait le soufre seul, ou bien le catalyseur d'abord, puis le soufre, contenus dans deux nacelles de porcelaine contiguës. L'extrémité du tube effilé qui terminait l'appareil

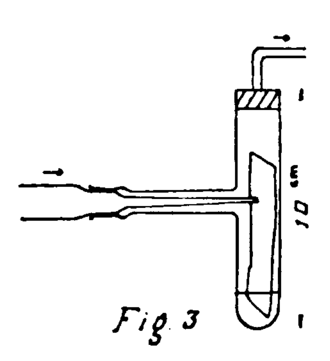


Fig. 3

débouchait, comme l'indique la figure 3, à 2 ou 3 millimètres en face d'une bande de papier à filtrer pur, humectée en permanence d'acétate de plomb. La température du tube laboratoire était élevée progressivement par un manchon chauffé électriquement, et dès qu'une tache brune devenait perceptible sur le fond blanc du papier, on notait l'indication du thermomètre, glissé entre le manchon et le tube laboratoire.

Avec le soufre seul, nous avons trouvé un point de réaction commençante assez constant, situé entre 121° et 124°; avec le catalyseur placé auprès du soufre, la température de réaction s'est abaissée, mais d'une quantité variable d'une expérience à l'autre.

Le soupçon nous est alors venu qu'aux températures moyennes de nos expériences, 80° à 120°, le soufre émettait assez de vapeur pour qu'une partie, refluant dans le courant gazeux vers le catalyseur immédiatement contigu, vienne s'hydrogéner à sa surface,

par catalyse ordinaire, avec abaissement du point de réaction. En effet, nous avons constaté d'abord que l'émission de vapeur par le soufre est sensible, car en inversant les positions des deux nacelles, le soufre venant le premier, et le catalyseur après, dans le sens du courant gazeux, il s'est dégagé de l'hydrogène sulfuré, dès la température de 60°. Dans une expérience complémentaire, nous avons disposé une lame d'argent poli auprès et en amont de la nacelle de soufre dans le courant d'hydrogène, dont le débit était, comme dans nos expériences précédentes, de 1^{cc},5 environ par seconde, et nous avons vu la lame d'argent noircir vers 90°, ce qui démontre bien le reflux de la vapeur de soufre.

Toute expérience d'activation de l'hydrogène fondée sur l'emploi du soufre étant passible de cette critique, nous avons décidé de renoncer à ce type de réaction et de passer à l'essai de l'oxyde de cuivre, corps fixe, qui n'est pas sujet à la même objection.

Emploi de CuO comme réactif.

La réduction commençante de l'oxyde de cuivre a été utilisée par Anderson comme un autre moyen de caractériser l'hydrogène activé par son passage sur un catalyseur; le point de réaction est, d'après lui, situé à 110° environ dans l'hydrogène seul, ou quand CuO est éloigné du catalyseur d'une distance supérieure à 8 cm., et à 85° environ, quand CuO est placé tout auprès d'une nacelle contenant de l'amiante platinée.

Cette réaction a été reprise en 1923 par Mitchell et Marshall (1) qui, avec un dispositif expérimental amélioré, ont obtenu des nombres du même ordre :

116° à 118° pour le point de réduction dans l'hydrogène normal.
82° à 83° — — activé.

Mais, avec des soins plus rigoureux encore, et surtout en n'admettant dans l'appareil que de l'hydrogène complètement désoxygéné par diffusion au travers d'un tube de palladium rougi, Mitchell et Marshall n'ont plus trouvé aucune différence entre les points de réaction : que l'oxyde soit contigu au catalyseur ou qu'il en soit distant de plus de 6 cm., la température de réduction commençante a été la même, pour un même échantillon d'oxyde. L'écart s'est rétabli, lorsqu'on a ajouté à l'hydrogène une trace d'oxygène égale ou supérieure à un dix-millième.

Ainsi disparaîtrait la principale difficulté soulevée par les expériences d'Anderson : l'énergie d'activation de l'hydrogène, dont on n'apercevait pas l'origine, serait simplement empruntée à la combustion des traces d'oxygène contenues dans le gaz. L'activation de l'hydrogène ne serait alors qu'un cas particulier de ces réactions d'entraînement dont le mécanisme est mal connu, mais qui, au moins, ne sont pas en contradiction avec l'énergétique.

Nos propres résultats diffèrent des précédents, comme on va le voir.

(1) *Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 2448.

Sur la figure 4, qui représente notre dispositif, est en A un tube de verre de 16 mm. de diamètre intérieur, rempli sur 12 cm. de long par de l'amiante platinée, chauffée à 400°. En B, un barboteur à SO^4H^2 concentré pour dessécher l'hydrogène désoxygéné en A; en B', un second barboteur à SO^4H^2 par où l'on dérive au besoin une certaine fraction d'hydrogène non désoxygéné pour le mélanger au premier, à l'entrée du tube-laboratoire. En C, des pastilles de self-allumeur contenues dans une nacelle de porcelaine, qu'on peut glisser à droite ou à gauche, en commandant de l'extérieur par un

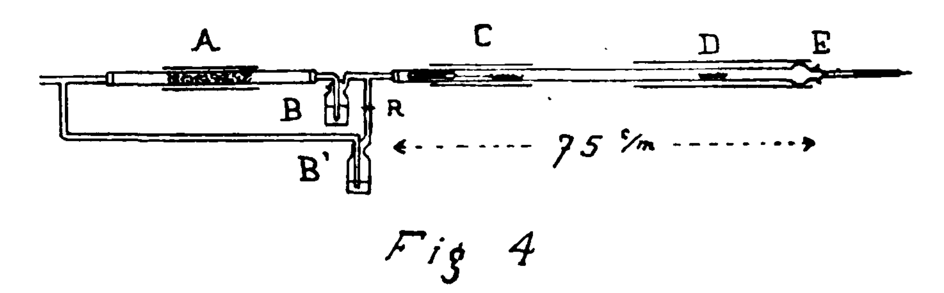


Fig 4

gros aimant une petite tige de fer, enclose dans un tube de verre scellé, attelé à la nacelle. En D, de l'oxyde de cuivre.

En E, un tube de 5 mm. de diamètre intérieur, raccordé au tube-laboratoire par une embase rodée; c'est là que sera décelé le commencement de réaction.

Les auteurs anglais qui nous ont précédés avaient adopté dans ce but un dispositif ingénieux consistant à monter une perle de $CaCl^2$ à l'extrémité de deux fils fins de platine, soutenus et isolés par une tige de verre creuse et mis en circuit avec une pile de 4 volts et un galvanomètre. Cette sorte de pince était placée convenablement dans le courant gazeux, et son extrémité, chauffée de l'extérieur pour chasser l'eau du chlorure de calcium; alors, le galvanomètre ne marque aucune déviation, le circuit étant coupé par la haute résistance de $CaCl^2$ anhydre. Mais quand l'humidité de la réaction, entraînée par l'hydrogène, vient au contact de la perle de $CaCl^2$, elle est absorbée superficiellement et le circuit se ferme entre les deux fils conducteurs qui supportent la perle.

Nous avons pris une autre disposition, plus simple et aussi précise : une gouttelette de $CaCl^2$ est déposée sur un œillet de fil de platine fin, supporté par une tige de verre; on glisse cette tige en E, et l'on chauffe le tube avec une très petite flamme pour projeter sur sa paroi intérieure des éclaboussures de $CaCl^2$ en grains solidifiés, opaques, très fins, qu'on observe avec un microscope à faible grossissement (10 à 15 diam.). Au point de réaction, on voit leur contour, ordinairement très irrégulier, s'émousser en quelques secondes, puis le grain s'arrondir et se liquéfier en une gouttelette transparente.

Chaque expérience comporte deux mesures. On commence par balayer tout l'appareil avec le courant d'hydrogène, A étant chauffé en permanence à 400°, C à 300°, avec le catalyseur, D vers 150°, sans CuO, et cela, jusqu'à ce que des grains de $CaCl^2$ puissent

rester exposés en E pendant 30 ou 40 minutes sans changer d'aspect. On laisse refroidir le manchon D jusqu'à 50 à 60°, on enlève le raccord E et l'on introduit rapidement une nacelle de porcelaine fraîchement calcinée et refroidie en vase clos, avec l'oxyde de cuivre qu'elle contient. On réchauffe alors lentement le manchon D, on remplace en E les grains de $CaCl^2$ qui se sont liquéfiés au moment de l'ouverture du tube, et dès que les granules frais annoncent à leur tour le point de réaction, on note l'indication du thermomètre glissé entre le manchon D et le tube-laboratotoire.

Dans cette première mesure, l'oxyde et le catalyseur sont restés éloignés d'environ 40 cm. La seconde mesure comporte les mêmes préparatifs, mais après la mise en place de CuO, on fait glisser le catalyseur dans l'intervalle compris entre C et D, où il se refroidit, on le pousse ensuite jusqu'au voisinage immédiat de la nacelle de CuO et l'on achève la mesure comme précédemment.

Température de réduction commençante de CuO par l'hydrogène :

	Catalyseur I				Catalyseur II				
Expériences nᵒˢ.........	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CuO et catalyseur distants de 40 cm.	120°	124°	119°	118°	124°	124°	125°	121°	127°
CuO et catalyseur adjacents........	120,5	118	115	116	126	126	122	121	127

Dans les expériences 1 à 4, le robinet R était fermé et l'hydrogène désoxygéné à fond, tel qu'il sortait de B.

Dans les expériences 5 à 9, on avait admis par B' et R de l'hydrogène à 0,9 0/0 de O^2, en proportion telle que les nombres de bulles passant en B' et en B soient entre eux dans le rapport de 1/6 à 1/10, soit, en supposant une désoxygénation totale de l'hydrogène venant de A et B, une teneur du gaz pénétrant dans le tube-laboratoire, égale à 0,1 0/0 environ de O^2.

Vitesse du courant gazeux : elle était à peu près la même dans toutes nos mesures et correspondait à un débit de 15 à 16 cm^3 de H^2 par minute, soit une vitesse linéaire de 9 cm. par minute, dans le tube-laboratoire, de diamètre intérieur 16 mm.

Catalyseurs : tous deux constitués par des pastilles platinées de self-allumeurs, mais le premier (I), préparé depuis plus de dix ans et beaucoup moins actif que le second ; il avait servi à d'autres expériences et devenait bien incandescent sous un jet d'hydrogène, mais pas dans le gaz d'éclairage. Le catalyseur II, au contraire, était récemment préparé et très actif ; tous ses grains sans exception devenaient incandescents, lorsqu'ils étaient introduits dans un jet de gaz d'éclairage.

On notera que le point de réduction commençante de l'oxyde de

cuivre, même éloigné du catalyseur, varie notablement, et que les différences sont moins marquées entre les deux mesures qui composent une même expérience qu'entre deux expériences différentes. Cela tient, à notre avis, à des inégalités dans le degré de calcination préalable de l'oxyde, cela tient aussi à ce que les deux mesures d'une même expérience ont toujours été faites par le même opérateur, tandis que d'une expérience à l'autre, les opérateurs étaient différents.

En somme, notre conclusion est que le voisinage immédiat d'un catalyseur au platine n'abaisse pas le point de réduction commençante de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, même quand le gaz est additionné d'un peu d'oxygène.

Cette opposition complète entre nos résultats et ceux de Mitchell et Marshall ne peut-elle provenir d'une différence entre les durées de contact de l'hydrogène et du catalyseur? Nos grains de catalyseur, déposés au fond de la nacelle, y occupent en effet une longueur de 3 ou 4 cm., de sorte que le gaz ne quitte les derniers grains que 30 secondes environ après son contact avec les premiers. Or, il est possible que le catalyseur, s'il active l'hydrogène, soit capable aussi de dégrader rapidement l'hydrogène activé.

Cependant, la vitesse linéaire de notre gaz est du même ordre que celle qu'on peut calculer d'après les descriptions de Mitchell et Marshall: 9 cm. par minute pour nous, $6^{cm},6$ pour Mitchell et Marshall.

De plus, voici une expérience directe où la durée du contact a été réduite, sans que nos résultats en soient modifiés : une bague de cuivre entre à frottement doux dans un tube de verre de 17 mm. de diamètre intérieur; elle porte une toile de platine très fine qu'on recouvre par électrolyse d'un enduit platiné. Le gaz hydrogène, introduit sous son débit habituel de 15 à 16 cm^3 par minute, traverse cette sorte de tamis dont le diamètre utile est de 12 mm. et ne reste à son contact que pendant un instant très court, de l'ordre de 1/50e de seconde; il rencontre ensuite l'oxyde de cuivre contenu dans une nacelle de porcelaine poussée le plus près possible de la toile de platine.

Tout le reste étant disposé et préparé comme d'ordinaire, nous trouvons que CuO commence à se réduire à son point de réaction habituel de 125°, aussi bien dans l'hydrogène désoxygéné sur l'amiante platinée chauffée à 400°, que dans ce gaz légèrement réoxygéné.

Notons enfin que l'oxyde MoO^3, réactif sensible de l'hydrogène activé par les décharges électriques, ne marque aucune trace de réduction, quand il est placé dans un courant d'hydrogène, au voisinage immédiat d'un catalyseur; l'oxyde étant maintenu froid, et le catalyseur, tantôt froid, tantôt chauffé à 100° ou à 200°, le résultat a toujours été nul, aussi bien avec un ruban de palladium qu'avec les catalyseurs I et II.

Nous sommes donc obligés de maintenir notre conclusion négative, en nous réservant toutefois d'étendre nos expériences à des

catalyseurs autres que le platine et le palladium, dont il a été uniquement question ici.

Il n'en reste pas moins établi que l'hydrogène est partiellement converti par les décharges électriques en un produit instable et fortement réducteur, dont la nature demeure en question.

Entre les hypothèses qu'on peut émettre à ce propos, les plus vraisemblables sont celles qui assimilent l'hydrogène actif, soit à l'hydrogène monoatomique, H, soit à l'hydrogène triatomique, H^3, découvert par J. J. Thomson à l'aide de sa méthode des rayons positifs, une alternative qui serait facile à résoudre, si le corps en question n'était aussi éphémère.

Une autre hypothèse, *a priori* soutenable dans l'incertitude présente, consisterait à identifier l'hydrogène actif avec le peroxyde d'hydrogène, car il est connu que l'eau oxygénée joue parfois un rôle réducteur et aussi, que la décharge silencieuse, traversant l'hydrogène un peu oxygéné, tel que l'était certainement notre gaz électrolytique, donne naissance à du peroxyde H^2O^2. Mais ces rapprochements ne tiennent pas devant l'expérience directe que voici : nous faisons passer de l'hydrogène dans un petit ballon de 25 cm^3, contenant de l'eau oxygénée très concentrée, à 70 0/0 de H^2O^2 en poids. Le gaz entraînant la vapeur de H^2O^2 se rend ensuite dans un tube soudé au ballon, où il rencontre, soit une solution de TiO^2 dans SO^4H^2 concentré, soit de l'oxyde MoO^3.

La solution sulfotitanique, placée le plus près possible de l'arrivée des vapeurs, se recouvre instantanément d'un voile orangé, caractéristique de l'acide pertitanique et de H^2O^2; l'oxyde MoO^3, loin de virer au bleu, comme il le fait dans l'hydrogène activé, prend une teinte plus claire, due évidemment à la production d'acide permolybdique jaune pâle, comme dans la réaction de voie humide bien connue.

Donc, si l'oxygène intervient dans le phénomène d'activation, comme l'ont dit certains auteurs à propos des hydrogénations catalytiques, ce n'est pas sous la forme simple du bioxyde d'hydrogène.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles de Paris. Travail effectué avec une subvention de la Fondation de Rothschild.)

N° 8. — L'allotropie de l'iodure mercurique; par S. C. BOKHORST et H. VAN DER ZEE.

(30.10.1924.)

Dans des publications parues aux *C. R.*, t. **177**, p. 816, et **178**, p. 326, M. A. Damiens s'oppose aux considérations de M. A. Smits sur l'iodure mercurique, fondées sur les expériences qu'il vient de faire. Dans le *Bulletin de la Société Chimique de France*, t. **35-36**, p. 87, nous lisons de la main du même auteur une étude plus générale sur l'allotropie, étude dans laquelle M. Damiens ajoute encore quelques considérations à sa critique de l'interprétation que

M. Smits a donnée des phénomènes allotropiques de l'iodure mercurique (1).

Voici ses réflexions :

1° Les courbes n'ont qu'une valeur qualitative;

2° L'interprétation de la pseudo-figure et des lignes d'équilibre interne ne s'accorde pas avec la loi du déplacement de l'équilibre;

3° Les phénomènes se rapportant à la rapidité de la formation et du développement des germes rouges observés par MM. Smits et Bokhorst (2), ne dépendent que de la grosseur des cristaux.

Quant à la première difficulté, elle est la conséquence de l'établissement très rapide de l'équilibre interne de l'iodure mercurique, qui a empêché de trouver des données numériques sur cette figure pseudobinaire. Tant qu'on n'a pas à sa disposition un catalyseur négatif pour cet établissement, il n'est pas possible de fixer quantitativement les graphiques pseudobinaires comme dans le cas de l'acide benzyl-*o*-carbonique (3), ou de la trilaurine (4).

La deuxième opposition n'est pas fondée. M. Damiens doit avoir insuffisamment lu la partie théorique de *La Théorie de l'Allotropie*. A la page 71 on trouve le développement complet du cas d'un dégagement de chaleur total qui est négatif quoique la pure chaleur de réaction soit positive. Ceci est possible parce que ce dégagement de chaleur total se compose toujours de deux chaleurs de mélange différentielles et de la chaleur de réaction, et par là il peut se présenter que le dégagement de chaleur total soit négatif, pendant que les chaleurs de mélange différentielles sont positives.

Comme cette question a été développée suffisamment aux p. 67-71 (la figure 71 étant identique à la figure 9 que donne M. Damiens dans le *Bulletin*, p. 118), il n'est pas nécessaire d'y insister.

Par rapport à la troisième opposition il faut faire observer que la grandeur des cristaux a sans doute une influence énorme sur l'établissement de l'équilibre, c'est pourquoi nous avons fait usage d'une poudre très fine. En effet, pour faire sortir un solide de son état d'équilibre interne par suite d'un refroidissement brusque, il faut qu'on réussisse à refroidir la masse entière d'un coup. Si ce n'est pas le cas, le refroidissement des couches plus profondes se fera plus lentement et il est évident que la perturbation de l'équilibre dans ces couches sera beaucoup moindre ou nulle. Dans ce cas les couches plus profondes exerceront une influence greffante sur les couches de la surface.

Il est évident qu'il faut employer une poudre aussi fine que possible. Alors la couche supérieure aura un contact intense avec la paroi du tube et se refroidira brusquement, ce ne sera pas le cas des cristaux gros. Du reste, le contact de la couche supérieure avec les couches plus profondes est beaucoup moins intense en se

(1) A. SMITS, *La Théorie de l'Allotropie* (Gauthier-Villars, 1923), p. 261-269; pp. 289-297).

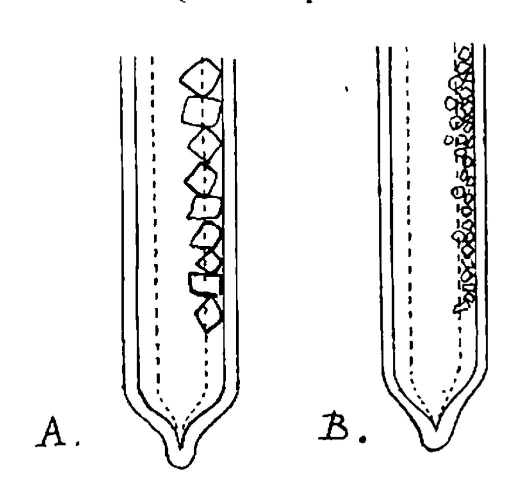
(2) SMITS et BOKHORST, *Zeit. physik. Ch.*, 1914, t. **89**, p. 365, 374.

(3) VIXSEBOXSE, *Thèse Amsterdam* 1920; A. SMITS, *La Théorie de l'Allotropie*, p. 236.

(4) BOKHORST, *Thèse Amsterdam* 1915; A. SMITS, *La Théorie de l'Allotropie*, p. 243.

servant de poudre fine que dans un cristal gros, ou bien dans une masse qui a été fondue.

Si l'on se figure le tube capillaire agrandi, comme sur le dessin qu'on trouve plus bas rempli d'iodure mercurique cristallisé, on peut tracer une ligne pointillée, représentant la limite extérieure, dans laquelle l'équilibre peut être établi encore par le refroidissement brusque. Les cristaux et les parties de cristaux plus éloignées de la paroi du tube se refroidissent plus lentement et peuvent suivre plus ou moins la ligne de l'équilibre interne.



Si le tube est rempli de cristaux gros (*fig.* A), on peut s'imaginer que la partie intérieure de ces cristaux ayant suivi l'équilibre interne exerce une influence greffante sur la partie entre la paroi du tube et la ligne pointillée et que l'on ne voit pas nettement le phénomène de démixtion.

Si le tube est rempli de poudre fine de cristaux (fig. B), la couche supérieure en contact avec la paroi du tube se compose de cristaux qui subiront entièrement le refroidissement brusque et la fixation de l'équilibre. Comme le contact mutuel des petits cristaux est beaucoup moindre que dans la masse d'un gros cristal, l'influence greffante des couches plus profondes qui sont en équilibre interne ne trouble pas l'expérience.

C'étaient ces réflexions qui nous persuadaient que, si l'on voulait examiner l'influence du refroidissement brusque sur une matière rapide comme le HgI^2, il faudrait employer cette matière en état de poudre aussi fine que possible. On pouvait bien s'attendre à ce que les gros cristaux ne donnassent pas de résultats bien nets et nous ne l'ignorions pas. L'emploi des gros cristaux est illogique en appliquant cette méthode d'expérimentation. L'emploi de l'iodure mercurique fondu auparavant n'est pas recommandable à cause de l'atteinte de la paroi du tube où se forme Hg^2I^2.

M. Damiens aurait pu constater que ses considérations ne sont pas justes. Il dit : « Après un refroidissement brusque depuis 240°, on obtient d'autres résultats qu'après un refroidissement brusque

depuis 190°, parce que les cristaux ont grandi pendant l'échauffement. » Mais s'il en était ainsi, il faudrait trouver le même résultat quand on répète l'expérience à 190° avec l'échantillon qu'on a chauffé auparavant à 240°.

Cependant, en agissant ainsi, on constate qu'une légère influence se produit, mais que le phénomène dont il s'agit ne peut pas être attribué à un agrandissement des cristaux.

Nous avons noté le temps s'écoulant entre l'établissement de la température ordinaire et le moment où la moitié du contenu du tube capillaire est devenue rouge. Avec chaque tube nous avons fait trois déterminations : d'abord après un échauffement à 190° et une trempe dans de l'air liquide, puis après un échauffement à 240° et enfin encore après un échauffement à 190°. Nous nous sommes servis de différentes préparations. Nous avons fait ces déterminations pour différentes grandeurs de cristaux variant entre 0,5 et 40 microns. Il se comprend que l'on obtienne avec chaque tube des temps différents : cela dépend de la méthode de préparation, de la cristallisation et de la purification de la préparation. Or, on ne peut comparer que les temps de la même préparation. Voici quelques résultats :

	Après échauffement		
	A 190°	A 240°	A 190°
Préparation	minutes	minutes	minutes
A	3 1/2	1 3/4	3 1/2
A_1	5	2 1/2	3 1/2
A_2	18	6	10

On constate donc que dans les deux derniers cas le temps diminuait, mais qu'à la troisième détermination (à 190°) le temps fut plus long qu'à la deuxième (à 240°), bien que pendant le dernier échauffement à 190° il y ait encore accroissement des cristaux.

Nous avons trouvé que, quelquefois, aux différentes grosseurs de cristaux le temps ne différait pas et qu'aux différents temps la grosseur de cristaux employés était la même. Ainsi, pour une grosseur des grains de 30 microns de différentes préparations, nous avons trouvé les temps suivants : 1, 3 1/2, 5 et 10 minutes.

Il se trouve donc que le temps nécessaire à la démixtion dépend aussi de l'influence de différentes préparations et que celle-ci est plus grande que celle de la grandeur des cristaux.

Nous nous étonnons que M. Damiens ne discute pas les résultats obtenus avec le phosphore et la trilaurine, parce que ces recherches montrent d'une façon très convaincante que les conceptions antérieures sur l'état solide ne sont pas tenables. La grande influence de la distillation sur la tension de vapeur du phosphore violet (voir p. 324) montre cela très clairement.

Nous pouvons ajouter qu'il va paraître sous peu, dans le *Journal of the Chemical Society*, des études sur le SO^3 et le P^2O^5 par M. Smits et ses collaborateurs. Ces matières se joignent au phos-

phore violet et font voir que ces corps dans l'état fortement séché se comportent comme des cristaux mixtes des systèmes binaires.

Laboratoire de Chimie Générale et Inorganique,
Amsterdam, octobre 1924.

NOTA. — Quant à la remarque de M. Damiens sur l'application de la Théorie de l'Allotropie aux expériences de dessiccation par le pentoxyde de phosphore on trouve une discussion de la partie théorique de la dessiccation, exceptée dans le livre, « La Théorie de l'Allotropie », dans le *Zeit. physik. Ch.*, t. **111**, p. 162, 1924.

N° 9. — Sur un mémoire de MM. Bokhorst et Van der Zee : « L'allotropie de l'iodure mercurique » ; par M. A. DAMIENS.

(3.11.1924.)

Dans le mémoire précédent, MM. Bokhorst et Van der Zee défendent le point de vue adopté antérieurement par MM. Smits et Bokhorst, au sujet de l'application à l'iodure mercurique de la théorie de l'allotropie dynamique.

Nous avons bien lu l'ouvrage général de M. Smits, et nous avons beaucoup admiré l'ordonnance remarquable de la théorie ingénieuse et séduisante proposée par ce savant. Quand nous avons entrepris nos recherches sur le tellure d'abord, sur l'iodure mercurique ensuite, nous pensions apporter simplement des confirmations à ce point de vue nouveau (1). Si nos expériences, variées et multipliées le plus possible, nous ont conduit à des conclusions contraires, nous ne pouvons que le regretter.

Nous regrettons de même avec MM. Bokhorst et Van der Zee que le diagramme d'équilibre proposé pour l'iodure mercurique ne corresponde qu'à des phénomènes non mesurés. Le seul guide a été la variation de coloration des deux variétés avec la température, et l'on a eu recours à une démonstration indirecte pour essayer de prouver que ce phénomène est dû au déplacement d'un équilibre entre plusieurs molécules d'iodure mercurique. C'est précisément sur la valeur de cette démonstration que nous sommes en désaccord.

Nous avons cru devoir remarquer antérieurement (2) que l'interprétation donnée nous paraissait en contradiction avec la loi du déplacement de l'équilibre. La théorie prévoyait bien cette objection. Sans entrer à ce sujet dans la discussion d'un raisonnement purement abstrait dont le caractère rigoureux n'apparaît pas, nous remarquerons seulement que l'on fait intervenir, à côté de la chaleur de réaction, des « chaleurs de mélanges différentielles » dont

(1) Nous avons mentionné sans les discuter (*Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 87), les faits avancés sur le phosphore et sur la trilaurine, parce que, précisément, notre publication n'a pas été faite dans un but de contradiction, et que nous ne disposions à ce sujet d'aucune expérience nouvelle.

(2) A. DAMIENS, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 816; 1924, t. 178, p. 326; *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. **35**, p. 87.

l'existence même est liée à la réalité de la théorie, et dont l'ordre de grandeur, le sens et les variations possibles avec la température sont absolument inconnus. Ces discussions sont, dans l'état actuel des choses, du domaine de l'hypothèse pure, et nous ne nous y arrêterons pas.

Nous rapprocherons seulement de telles considérations celles qui furent émises autrefois sur la variabilité de l'effet thermique avec la température, par suite de la variation hypothétique des chaleurs spécifiques des systèmes en jeu. On voulait expliquer ainsi des anomalies de relation thermique entre variétés allotropiques (tellure, diamant). Il a fallu constater, en précisant les expériences, que les anomalies en question étaient imputables à des erreurs de mesure des chaleurs de transformation, et non à un changement de signe de la différence des chaleurs spécifiques, en des régions des courbes non étudiées.

C'est donc l'expérience qui a été et qui doit rester notre guide.

Nous avons attribué les remarques faites sur l'iodure mercurique par MM. Smits et Bokhorst, au fait que la grosseur des cristaux influe considérablement sur les conditions de transformation de l'iodure jaune en iodure rouge, et nous croyons en avoir apporté la preuve.

Cette conclusion est d'ailleurs parfaitement acceptée par MM. Bokhorst et Van der Zee, et confirmée même par l'expérience que décrit leur dernier mémoire. Mais ces auteurs déduisent de là que les mesures relatives à cette transformation doivent être faites sur des poudres microcristallines, et non sur de gros cristaux. Cette décision nous surprend, d'autant plus qu'elle est accompagnée d'une remarque d'après laquelle MM. Bokhorst et Van der Zee « n'ignoraient pas que les gros cristaux ne donnent pas de résultats bien nets ».

Ils ne l'avaient toutefois pas encore indiqué.

Nous comprenons que ce manque de netteté se manifeste seulement quand on veut adapter les résultats à une conclusion favorable à la théorie de l'allotropie dynamique. Expérimentalement, en effet, leur précision est rigoureuse.

Il peut paraître singulier que l'on interprète l'expérience sur les petits cristaux dans un sens favorable à la théorie, et qu'on omette les faits rigoureusement contraires, observés sur les gros cristaux. Ou bien la démonstration indirecte que l'on prétend faire de la théorie est justifiée : dès lors, l'expérience n'est pas d'accord avec elle, et il reste à savoir laquelle doit céder le pas à l'autre; ou bien la théorie ne s'applique qu'aux poudres fines, et non aux gros cristaux, et c'est alors une grave restriction qu'il faut faire d'abord, pour la discuter ensuite.

Nos expériences ont montré que, *quelle que soit la température de chauffe, même quand cette température est à peine supérieure au point de transformation, à 135° par exemple, le produit trempé à — 190° est entièrement rouge presque instantanément après retour à la température ordinaire.*

C'est là un résultat d'une grande netteté, dont la constatation démontre que l'on ne peut établir aucune relation entre l'existence d'un équilibre entre molécules différentes et l'apparition de germes rouges en nombre variable, suivant la température à partir de laquelle on réalise la trempe, et croissant avec cette température au-dessus du point de transformation. *Puisque ce nombre peut être pratiquement infini dès 135°, le point de transformation étant 127°, c'est que l'interprétation donnée par MM. Smits et Bokhorst n'est pas juste.*

Mais, cette conclusion découle d'essais faits sur de gros cristaux obtenus par fusion ou par vaporisation. MM. Bokhorst et Van der Zee objectent que « l'emploi de l'iodure mercurique fondu auparavant n'est pas recommandable, à cause de l'atteinte de la paroi du tube où se forme (1) HgI^2 ». Nous ne pouvons pas penser qu'il s'agisse dans leur esprit d'une attaque chimique du quartz par l'iodure mercurique fondu. Ils ne peuvent davantage envisager une action de surface de contact, car certaines de nos mesures n'ont pas été faites dans le tube où avait été réalisée la fusion, et le fragment en expérience ne touchait le verre qu'en quelques points, certainement beaucoup moins nombreux que s'il intervenait une poudre.

D'ailleurs, cette « atteinte de la paroi » qui serait si nuisible quand l'iodure mercurique a été fondu deviendrait favorable à l'expérience, quand ce corps est « en poudre aussi fine que possible ». Alors, disent les auteurs, « la couche supérieure a un contact intense avec la paroi du tube ». On ne comprend pas la raison d'une telle contradiction.

Nous avons d'ailleurs obtenu les mêmes résultats, en utilisant de grandes lamelles d'iodure mercurique sublimé. Leurs surfaces variaient de 60 à 80 mm. carrés, et leurs épaisseurs de $0^{mm},065$ à $0^{mm},080$. Cette *infime épaisseur* permettait à leur masse de se mettre instantanément en équilibre de température, et l'on pouvait, en raison de leur *grande surface* faire des mesures précises sur le nombre de germes formés et sur leur développement.

Il est curieux de remarquer à ce sujet que les plus grosses poudres qu'ont utilisées MM. Bokhorst et Van der Zee étaient formées de grains dont la grandeur maxima était de 40 microns, soit $0^{mm},04$, dimensions très voisines de l'épaisseur de nos lamelles ($0^{mm},065$). Si l'on se reporte au dessin schématique donné par ces auteurs dans le précédent mémoire pour appuyer leur argumentation, on peut se représenter que la lamelle en expérience équivalait sensiblement à *une seule couche de grains*. Ce sont bien là les conditions les plus favorables à un *refroidissement rapide et homogène*, certainement beaucoup plus que dans l'emploi d'une poudre fine. *Dans le cas d'une lamelle unique, « l'influence greffante des couches plus profondes » est certainement nulle, puisqu'il n'y a qu'une seule couche, d'ailleurs homogène.*

L'emploi que nous avons fait de gros cristaux est donc pleine-

(1) L'iodure mercurique a été préparé dans nos essais, non par fusion, mais par précipitation; il a ensuite été purifié par sublimation et fondu.

ment justifié. Il nous reste à examiner les résultats obtenus p MM. Bokhorst et Van der Zee en utilisant des poudres.

Que le temps nécessaire pour la transformation de l'iodure jau en rouge varie dans ces conditions avec la méthode de préparatio la recristallisation et la purification, il n'y a là rien qui ne soit conclusion même de nos propres essais. D'une part, nous ne raiso nons que sur l'iodure mercurique purifié par sublimation, d'aut part, nous avons été précisément le premier à bien insister sur l nécessité de définir le mode de préparation et la grosseur des pa ticules qui peut être une conséquence de la recristallisation MM. Smits et Bokhorst n'avaient, en effet, pas indiqué le mode d préparation ni la structure du produit qu'ils employaient, et ce sor nos expériences qui nous ont permis d'affirmer qu'ils avaient d employer uniquement une poudre fine, quoiqu'ils aient dit qu « les résultats étaient absolument reproductibles avec les échan tillons les plus divers ». (*La théorie de l'allotropie*, p. 264.)

Cette conclusion nous a été possible, précisément parce que comme nous l'avons rappelé, les gros cristaux donnent des résul tats tout différents de ceux des poudres.

Enfin, dans l'expérience décrite au dernier mémoire, est donn comme argument décisif le fait que, en chauffant un tube à de températures de 190°, 240° et 190°, et le trempant après chacune d ces chauffes, il a fallu successivement pour observer la demi-trans formation de l'iodure jaune en rouge, 3 min. 1/2, 1 min. 3/4, 3 min. 1/2 dans un essai pris comme exemple. Le temps a été plus long à la troisième détermination (à 190°), qu'à la deuxième (à 240°), bien que pendant le dernier échauffement à 190°, il y ait encore accroissement des cristaux. Avant de chercher à interpréter de telles expériences, il serait utile de se demander quelle erreur relative elles comportent. Si l'on répétait plusieurs fois la même expérience sur le même produit, entre quelles limites varieraient les chiffres? Beaucoup de facteurs interviennent, et certains sont bien indéterminés : le diamètre du tube, l'épaisseur du verre, la masse en jeu, le tassement de la poudre (ces quatre facteurs ne variant pas si l'on fait plusieurs essais successifs sur le même produit), la vitesse de trempe *(variable avec la température d'origine)*, la durée de séjour à la température de l'air liquide, la vitesse de réchauffement jusqu'à la température ordinaire, l'appréciation du moment où *la moitié* du contenu du tube est devenu rouge. La pureté de l'iodure mercurique, non définie dans les expériences citées, a certainement aussi une influence. Obtenu par précipitation, il renferme toujours des traces de sels fixes, qu'on ne peut éliminer que par sublimation.

Il y a là suffisamment de causes pour nous permettre de comprendre que pour une grosseur de grains identiques, venant de préparations différentes, les chiffres trouvés puissent varier dans le rapport de 1 à 10.

Ces remarques, tirées des observations même de MM. Bokhorst et Van der Zee, démontrent que les chiffres obtenus sur des poudres n'ont qu'une valeur très relative, et que, par suite, il a peut-être été téméraire d'en tirer des conséquences qui ne s'imposaient pas.

En conclusion, nous persistons à penser que les expériences faites de part et d'autre sur l'iodure mercurique, examinées d'un point de vue positif, n'apportent aucune contribution en faveur de la théorie de l'allotropie dynamique. Les faits restent entiers, et comme il ne s'agit plus que de leur interprétation, nous considérons la discussion sur l'iodure mercurique comme close, en ce qui nous concerne.

N° 10. — Préparation électrolytique de l'hexabromoéthane; par M. DUSSOL.

(5.11.1924.)

J'ai indiqué dans un mémoire précédent que l'action de l'iode obtenu par le courant électrique conduit suivant les conditions à deux dérivés iodés : $CI \equiv CI$, le diiodoacétylène et $CI^2=CI^2$ le tétraiodoéthène.

Est-ce que le brome obtenu également par voie électrolytique fournit les produits similaires $CBr \equiv CBr$ et $CBr^2=CBr^2$?

J'ai donc entrepris une série d'électrolyses du bromure de potassium, en présence de C^2H^2 dans l'électrolyseur déjà décrit pour l'iode *(loc. cit.)*.

Les résultats obtenus sont très différents : j'obtiens avec le brome des produits plus halogénés qu'avec l'iode.

Les dérivés $CBr \equiv CBr$ et $CBr^2=CBr^2$ ne se font pas par électrolyse; j'obtiens au contraire, deux dérivés : l'un liquide $CHBr^2.CHBr^2$ le tétrabromoéthane, et l'autre solide $CBr^3.CBr^3$, l'hexabromoéthane.

Marche de l'électrolyte I. — L'électrolyseur utilisé est identique à celui employé pour la formation du diiodoforme *(loc. cit.)*.

Les deux électrodes sont en platine.

L'anode a une surface de $4 \times 3 = 12$ cm.; la cathode est plus petite ($2 \times 2,5 = 5$ cm^2) et est entourée d'un petit vase poreux percé en son fond de plusieurs trous.

Electrolyte. — Il a la composition suivante : $KBr = 10$ gr.; $H^2O = 300$ cc. L'eau est primitivement saturée de C^2H^2; l'électrolyse se fait à température constante $= 22°$; intensité $= 0^A,5$ durée 7 heures; $It = 3^{Ah},5$.

Résultats obtenus. — Le courant d'acétylène traverse l'électrolyte bulle à bulle de façon que le liquide soit toujours saturé de ce gaz. Pendant l'électrolyse le brome se dégage sur l'anode; cette dernière est complètement jaune foncé et toute la partie inférieure est fortement colorée en jaune par des nuages très denses de brome.

Au cours de l'électrolyse une huile jaunâtre se forme en surface et par agitation tombe au fond de l'éprouvette.

Après 7 heures de marche, l'électrolyte est filtré et j'obtiens un produit solide et un liquide très sirupeux ; ces deux produits sont séparés par filtration sur coton de verre.

Identification des produits obtenus.

Ces deux produits sont des dérivés plus ou moins bromés de C^2H^2.

Le produit solide est dissous dans l'éther et par évaporatio solvant donne des cristaux blancs à odeur camphrée; après 2 c tallisations, j'ai estimé le produit assez pur pour en connaître constantes.

J'ai pris le point de fusion au Bloc Maquenne; la températu monte progressivement et à partir de 160-170° les cristaux se sul ment; à température plus élevée le dérivé bromé ne fond pas et sublime encore; enfin vers 210-215° il se détruit complètement et brome se dégage abondamment.

Le dosage du brome (Carius) a donné un pourcentage de 95 0

L'examen des dérivés bromés de l'éthane permet de conclure q j'ai obtenu l'hexabromoéthane dont les constantes sont les su vantes :

Se sublime, se décompose avant de fondre à 210°.
0/0 de brome : 95,23; insoluble dans l'eau.

Détermination de la constitution du corps liquide.

J'ai donc pris le point d'ébullition du dérivé liquide (1).

Au préalable le liquide était lavé plusieurs fois à la soude dilu pour enlever les dernières traces de brome, puis à l'eau; le liqui est mis à sécher sur $CaCl^2$ fondu.

La température monte progressivement : vers 190° le liquide colore au brun par du brome, indiquant par suite une décompos tion à cette température.

Au-dessus de 220° la décomposition est plus rapide encore; do le liquide ne bout pas, à la pression ordinaire, sans se décompose

D'après l'étude des dérivés bromés de $CH\equiv CH$, $CH^2.CH^2$ et CH CH^3, je remarque que 1 dérivé est gazeux, et que tous les autr sont liquides (3 sont seulement solides). Tous ces dérivés brom bouillent à 760 mm. sans se décomposer, même le dérivé CH^2Br $CHBr^3$ qui bout à 200° sous 760 mm. de Hg; enfin seul le déri $CHBr^2.CHBr^2$ bout à $Eb_{12} = 102°$; $Eb_{36} = 137$-138°.

D'autre part, le dérivé pentabromé bout à 210° sous 300 mm. d Hg mais fond à 53°.

Le liquide obtenu au cours de l'électrolyse est donc le tétrabrom éthane symétrique $CHBr^2.CHBr^2$.

Etude du procédé électrolytique.

L'action du brome sur la potasse fournit des hypobromites qu se trouvent au contact de l'acétylène en dissolution; ils joueront l rôle d'oxydant suivant la réaction :

$$C^2H^2 + KOBr = \overset{|}{C}\equiv\overset{|}{C} + KBr + H^2O \quad (1$$

Mais le brome a pour la potasse une affinité plus faible que cell du chlore, et comme le brome se trouve au sein de l'électrolyte e

(1) Méthode Siboloboff, *D. ch. G.*, 1886, t. 19, p. 795; Weyl. Méthode de la chimie organique, t. 1, p. 813.

contact avec la quantité strictement nécessaire de potasse pour fournir des hypobromites (1), il en résulte qu'une quantité notable de Br existe à l'état libre sans se combiner à l'alcali; d'ailleurs au cours de l'électrolyse l'anode est entièrement recouverte de brome.

Le radical $\overset{|}{C}\equiv\overset{|}{C}$ libéré se trouve donc en présence de brome libre et donnera :

$$\underset{|}{C}\equiv\underset{|}{C} + 3Br^2 = CBr^3.CBr^3 \qquad (2)$$

donc dans ce cas particulier le brome dégagé par le courant aura joué deux rôles :

1° Par son action sur la potasse fournir des hypobromites, qui oxyderont l'acétylène;

2° Se fixer sur le radical -C≡C- pour donner le corps saturé en brome.

Ce produit solide constitue la partie la plus importante de la réaction électrochimique (9/10 environ).

Comment se forme le dérivé liquide $CHBr^2.CHBr^2$?

Ici nous n'avons plus affaire à une réaction électrochimique; ce corps se produit parce qu'une réaction chimique vient se superposer à la précédente.

Le brome libre qui ne se combine pas tout de suite à la potasse, se fixe soit sur le radical -C≡C-, soit sur l'acétylène, pour donner par simple addition le dérivé bromé (tétra) de l'acétylène; plus il se formera du dérivé liquide, plus faible sera le rendement en $CBr^3.CBr^3$.

Si nous ne considérons que les équations (1) et (2), la quantité de courant nécessaire pour former une molécule de $CHBr^3.CBr^3$ sera :

Réaction (1) → $26^{Ah}.8 \times 2$ nécessaire pour former une molécule de KHBr.

Reaction (2) → $26^{Ah}.8 \times 6$ nécessaire pour former $3Br^2$.

il faut donc : $26^{Ah}.8 \times 8 = 214^{Ah}.40$ pour produire une molécule C^2Br^6.

D'après le poids du dérivé obtenu il sera facile de connaître le rendement en courant.

J'ai supposé dans la réaction (1) que le rôle oxydant des hypobromites ne portait que sur l'acétylène; comme par une réaction chimique secondaire il se fait $CHBr^2.CHBr^2$; ce dernier corps pourrait également être oxydé et bromé ensuite plus profondément suivant la réaction :

$$CHBr^2.CHBr^2 + KOBr + Br^2 = CBr^3.CBr^3 + H^2O$$

Pour savoir s'il pouvait en être ainsi, j'ai pris séparément le dérivé liquide $CHBr^2.CHBr^2$ que j'ai obtenu chimiquement par l'action de C^2H^2 sur du brome ordinaire.

(1) Comparer également avec la faculté de l'iode de rester en contact avec la potasse sans se combiner surtout en présence de KI.

J'ai mis ensuite le tétrabromoéthane au contact d'hypobromites obtenus soit par voie chimique, soit par voie électrochimique.

1° *Action des hypobromites électrochimiques sur le tétrabromoéthane. — Electrolyte :*

Electrolyte : $H^2O = 300$ cc. ; KBr = 20 gr. ; bromure d'éthane = 3 cc.
I = $0^A.4$; durée 20 heures ; It = 8^{Ah}. +

Malgré la durée de l'essai, et l'agitation constante du liquide, le tétrabromoéthane reste intact et il ne se forme pas C^2Br^6 ;

2° *Voie chimique.* — J'ai également fait la même expérience par l'action du brome ordinaire sur la potasse ; les conclusions sont les mêmes.

On peut donc affirmer que l'oxydation des hypobromites porte exclusivement sur C^2H^2 et que le dérivé $CHBr^2.CHBr^2$ qui se forme accidentellement ne donnera pas C^2Br^6.

Préparation chimique de C^2Br^6. — D'après Reboul « l'hexabromoéthane se fait si on chauffe en tube clos à 100° pendant 15 à 20 h., soit du bromure d'éthylène tétrabromé, soit un mélange de ce dernier et de bromure d'éthylène dibromé avec du brome et de l'eau » :

$$C^2HBr^5 + Br^2 \rightarrow C^2Br^6 + HBr$$
$$C^2H^2Br^4 + 2Br^2 \rightarrow C^2Br^6 = 2HBr$$

La méthode électrochimique permet d'obtenir directement à partir de l'acétylène le dérivé C^2Br^6 et elle présente sur la méthode chimique de sérieux avantages.

Influence des divers facteurs qui interviennent au cours de l'électrolyse.

1° *Influence d'un excès de brome. — Essai a :* Comme l'indiquent les équations (1) et (2) un excès de brome serait nécessaire pour fixer cet halogène sur le radical $-C \equiv C-$; du brome fixé est bien fourni par l'électrolyse, mais on peut se demander si une addition supplémentaire du brome ordinaire à l'électrolyte ne donnerait pas un meilleur rendement.

Electrolyse A. — *Electrolyte* : $H^2O = 300$ cc. ; KBr = 10 gr. ;
Br = 2 cc. soit $6^{gr},1$; I = $0^A.5$.

Le résultat a été très différent de celui de l'électrolyse 1 ; je n'ai presque pas obtenu de dérivé solide ; il s'est fait presque intégralement le dérivé liquide $C^2H^2Br^4$.

En présence d'un excès de brome, C^2H^2 donnait tout de suite le produit d'addition.

Electrolyse A_1 : cette électrolyse a été faite sans addition de brome, ni sans interposition d'un vase poreux autour de la cathode :

Electrolyte : $H^2O = 300$ cc ; KBr = 10 gr. ; I = $0^A.5$;
Durée 30 heures ; It = 5^{Ah}.

L'acétylène arrive bulle à bulle (30 bulles à la minute), ce débit doit être connu car il a une influence très grande sur le rendement en $CBr^3.CBr^3$.

Après l'électrolyse, le liquide est filtré et les produits bromés restent sur le filtre; dans cette série d'essais la proportion de dérivé liquide est insignifiante: la séparation en est rendue très facile car le filtre lui-même absorbe rapidement le dérivé $C^2H^2Br^4$; C^2Br^6 est alors absolument blanc et de pureté suffisante pour connaître le rendement de l'électrolyte.

Cet essai a donné $2^{gr},950$ de C^2Br^6; or $214^{Ah}.40$ fournit 1 mol. de C^2Br^6 soit 504 gr., les 5^{Ah} devraient donner théoriquement :

$$\frac{504 \times 5}{214.40} = 11^{gr},80$$

Le rendement en courant est donc de :

$$\frac{2^{gr},950 \times 100}{11^{gr},80} = 25\ 0/0$$

Ce rendement de 25 0/0 est faible et cela se conçoit aisément; en effet pour former une molécule de C^2Br^6 il faut $26^{Ah}.8 \times 8$; sur ces 8 F, 2 seulement oxydent l'acétylène, mais 6 F ne doivent servir qu'à donner du brome, le rapport entre l'oxydation et la bromuration doit être de 2/8.

Or malgré l'affinité plus faible du brome pour la potasse que le chlore, cette affinité est plus grande que ce rapport et nous aurons en définitive une proportion d'hypobromites formés plus grande que la quantité nécessaire.

C'est afin d'augmenter le rendement en C^2Br^6 que dans l'essai A, j'avais ajouté à l'électrolyte quelques cc. de Br; cette addition semblait donc logique.

L'essai a démontré au contraire que cette addition était nuisible.

2° *Influence du vase poreux protégeant la cathode. — Essai* B_1 : j'avais indiqué dans le mémoire précédent le rôle joué par le vase poreux; ce dernier avait pour but d'éviter le contact entre $CI{\equiv}CI$ et la cathode et non d'arrêter la potasse puisqu'il était percé de plusieurs trous.

Cet essai est identique à l'électrolyte I; il a duré 8 h., soit 4^{Ah} de courant.

Le poids de C^2Br^6 recueilli est de $1^{gr},800$.

La quantité théorique serait :

$$\frac{504 \times 4}{214.40} = 10 \text{ gr. de } C^2Br^6$$

le rendement est seulement de :

$$\frac{1.800 \times 100}{10} = 18\ 0/0$$

Le vase poreux nuit donc légèrement à la diffusion de KOH.

D'autre part l'hexabromoéthane est très dense, beaucoup plus

que C^2I^2, et comme il se dépose tout de suite au fond de l'ép vette il ne subit pas l'influence réductrice de l'hydrogène nais sur la cathode.

3° *Influence de l'alcalinité.* — *Essai c :* j'ai fait toute une d'électrolyses dans lesquelles a varié l'alcalinité par des addit de potasse.

Essai C_1. — *Electrolyte* : $H^2O = 300^{cc}$; KBr $= 10^{gr}$; KOH solide
I $= 0^A.5$; durée 8 heures; It $= 4^{Ah}$.

Poids de C^2Br^6..... $1^{gr},900$. Rendement..... 19 0/0

Essai C_2. — *Electrolyte* : $H^2O = 300^{cc}$; KBr $= 10^{gr}$; KOH solide
I $= 0^A.5$; durée 8 heures; It $= 4^{Ah}$.

Poids de C^2Br^6.... $0^{gr},770$. Rendement.... 7.70 0/0

Essai C_3 : mêmes conditions, mais KOH $= 6$ gr. Rendement n

Je constate donc que par un excès de potasse la quantité C^2Br^6 formée devient insignifiante.

Ceci est logique car un excès de potasse permet une absorpti rapide du Br.

J'ai constaté d'autre part qu'il y a une relation entre l'alcalin et l'intensité.

Essai C_4 : identique à l'essai C_2 avec la différence que I $= 0^A.25$, rendement est maintenant nul; il était auparavant 7,7 0/0.

Dans ce cas le brome est en plus faible quantité et facileme absorbé par la potasse ce qui empêche la formation de C^2Br^6.

Essai C_5. — *Electrolyte* : $H^2O = 300^{cc}$; KBr $= 10^{gr}$; KOH solide 1
I $= 0^A.25$; durée 16 heures; It $= 4^{Ah}$.

C^2Br^6 recueilli $= 1^{gr},100$; l'intensité est identique à celle de l'essa mais l'alcalinité plus faible, aussi le rendement redevient meille (11 0/0).

4° *Influence de CO^3Na^2 et de CO^2.* — *Essai* D : j'ai pensé que la p sence de CO^3Na^2 et d'un courant de CO^2 au cours de l'électroly diminuant l'alcalinité, augmenterait le rendement.

Electrolyte : $H^2 = 300$ cc.; KBr $= 10$ gr.; CO^3Na^2 10 gr. ;
It $= 0^A.5$; durée 7 heures; It $= 3^{Ah}.5$

La présence de Co^3Na^2 et la neutralisation de KOH par CO^2 nu au contraire.

Poids de C^2Br^6 : 1 gr. Rendement $= 12$ 0/0.

5° *Influence de $Cr^2O^7K^2$.* — *Essai* E : L'addition de $Cr^2O^7K^2$ qu évite la réduction des hypochlorites par l'hydrogène cathodique n' ici aucune influence.

6° *Influence de la concentration en KBr et en C^2H^2.* — L'influenc de la concentration en KBr est très faible; une concentration plu grande diminue seulement la différence de potentiel aux bornes l'électrolyseur et donne ainsi un rendement plus élevé en énergi

Un excès de bromure présente encore l'avantage de favorise

comme pour l'iode, la présence du brome libre et de l'alcali, sans qu'il y ait formation immédiate d'hypobromites.

Le débit de C^2H^2 a une grande influence; tous ces essais comparatifs n'ont de valeur que si le débit en C^2H^2 est rigoureusement le même.

Etant donnée la surface de l'anode (12 cm^2) le débit de C^2H^2 doit être très faible; dans ses essais il a été de 30 bulles par minute.

Un excès de C^2H^2 nuit parce que la proportion de ce gaz oxydé est trop grande pour le brome qui se trouve en excès; un manque de C^2H^2 diminue aussi le rendement.

7° *Influence de l'intensité.* — Avec la surface anodique de 12 cm^2 j'ai obtenu les meilleurs rendements en utilisant une intensité de $0^{Ah}.5$.

On peut obtenir des rendements identiques avec une densité de courant différente si le débit de C^2H^2 est convenablement réglé; néanmoins il n'y a pas intérêt à augmenter l'intensité, c'est en utilisant des courants de faible intensité que les rendements sont satisfaisants.

Remarque. — Tous les essais ont été faits à température ambiante.

CONCLUSION.

L'action du brome sur l'acétylène conduit donc au dérivé bromé C^2Br^6, l'hexabromoéthane, par une voie beaucoup plus simple que par la méthode chimique; ceci prouve que dans bien des cas les réactions électrochimiques diffèrent beaucoup des réactions chimiques.

Dans ce cas particulier le brome électrolytique se comporte, même en présence de l'alcali naissant, à la fois comme oxydant, par formation d'hypobromites, et comme bromurant.

D'autre part, tandis que, dans les mêmes conditions, l'iode ne fournissait que le dérivé le moins iodé, au contraire le brome conduit au dérivé halogéné au maximum.

Sans vouloir prévoir des réactions similaires, on peut néanmoins penser que ce rôle d'oxydant et de bromurant pourrait être généralisé en chimie organique.

(Travail fait au Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

N° 11. — Sur le pouvoir d'addition de l'iode vis-à-vis des composés éthyléniques; par M. Émile ANDRÉ et Mlle M.-Th. FRANÇOIS.

(28.11.1924.)

Dans de précédentes communications (1) (2), l'un de nous a consigné les premiers résultats des recherches qu'il avait poursuivies dans le but d'établir quel est exactement le pouvoir d'addi-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1922 (4), t. **31**, p. 98. Extrait du procès-verbal de la séance de la Société chimique de France du 25 novembre 1921).

(2) Em. ANDRÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1923 (4), t. **33**, p. 1641.

tion de l'iode vis-à-vis des composés éthyléniques. Il a été reconnu, notamment, que les solutions violettes d'iode dans le tétrachlorure de carbone et dans le sulfure de carbone possèdent une aptitude réactionnelle assez faible tandis que les solutions chloroformique, rouge foncé, et acétique, brune, du même métalloïde, réagissent beaucoup mieux quand on les met en contact avec des composés possédant une ou plusieurs liaisons éthyléniques.

Au sujet de ces premiers résultats, nous tenons à réclamer ici la priorité qui nous appartient. Deux auteurs allemands, B. M. Margosches et W. Hinner, ont publié depuis le 1er janvier dernier, cinq mémoires différents intitulés : « Action de l'iode sur les corps gras ». Le premier d'entre eux a justement pour objet l'action de l'iode en solution dans différents solvants organiques (1). Le soin que les auteurs ont apporté à établir ce qu'ils croient être leur priorité laisse supposer qu'ils ont eu connaissance de notre Mémoire bien qu'ils ne l'aient pas cité. Ils signalent, en effet, qu'ils ont déposé à la rédaction de la *Chemiker Zeitung*, le 22 mars 1922, un pli cacheté intititulé « Halogenaddition ». Notre première communication remonte au 21 novembre 1921, ainsi qu'en fait foi le procès-verbal de la séance de la Société Chimique de France (1). La priorité nous appartient donc sans contestation possible.

Dans les quatre mémoires suivants, les recherches des auteurs allemands se sont orientées dans une direction qui n'est pas celle que nous avons choisie. Bien qu'ils soient très copieux et bourrés de faits, ces mémoires ne lont pas mention de l'action des catalyseurs.

Nous avions constaté précédemment que l'iode possède un pouvoir d'addition très variable dépendant à la fois de la concentration de la solution, de la nature du dissolvant et de celle du composé sur lequel elle est mise à réagir. Eu définitive, avions-nous conclu, la réaction de l'iode sur les composés éthyléniques apparaît comme une réaction capricieuse dont les résultats peuvent varier sensiblement d'un essai à l'autre, toutes choses restant égales.

Nous avons pensé qu'il devait exister des catalyseurs susceptibles de rendre cette réaction plus régulière et plus somplète. Naturellement nous nous sommes attachés à n'utiliser dans ce but que des composés exempts de tout autre halogène que l'iode. Nos

(1) B. M. Margosches et W. Hinner. *Ueber die Reactionsfähigkeit des Iods gegen Fette.*

I. Verhalten von Iod in organischen Lösungsmitteln. (*Zeitschr. d. d. Oel u Fett. Ind.*, 1924, t. **44**, p. 97 à 100.)

II. Verhalten wässeriger Iodlösungen. (*Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1924, t. **37**, p. 202.)

III. Das Auftretten von Saüre ber der Iodeinwirkung auf Fette und die Deutung ihrer Entstehungsweise. (*Chemische Unschau f. Fette Oel*, etc.)

IV. Verhalten von Iod. Iodsaürelösungen. (*Zeitsch. Untersuch. Nahr-Genussm*, 1924, t. **47**, p. 319.)

V. Wirkungsweise alkoholischer Iodlösungen. (*Zeitschr. d. d. Oel u Fett. Ind.*, 1924, t. **44**, p. 206.)

essais ont tous été faits avec la solution brune d'iode dans l'acide acétique qui s'était révélée comme l'une des plus actives. Toutefois, pour plus de commodité, nous avons jugé utile d'employer le chloroforme comme dissolvant auxiliaire. En un mot, le mode opératoire que nous avons suivi est la reproduction exacte de celui qu'on emploie pour déterminer l'indice de bromure d'iode des corps gras par la méthode de Hanus; cette méthode est officiellement adoptée par les pharmacopées helvétique et américaine. La seule différence consistait à substituer à la solution acétique de bromure d'iode une solution acétique d'iode à 21 gr. par litre (solution saturée à 15°), additionnée ou non d'une petite quantité de la substance dont on désirait étudier les qualités de catalyseur.

Nos recherches ne furent d'abord pas heureuses.

Pour renforcer le titre en iode de notre réactif et le ramener à celui de 27 gr. par litre, qui aurait donné le même titre en halogène que celui de la solution N/10 de IBr, nous avons préparé une solution acétique iodo-iodurée. L'iodure de potassium s'est révélé non pas comme un adjuvant mais, au contraire, comme un catalyseur de retardement, empêchant à peu près complètement les réactions. L'addition d'une petite quantité de biiodure de mercure à ce réactif n'a modifié en rien ce résultat. Successivement nous avons essayé, sans faire usage de iodure de potassium, le biiodure de mercure, l'iodure d'aluminium, l'iodure d'antimoine, l'iodure de bismuth. Les résultats ont été soit négatifs, soit à peine marqués dans le sens positif.

Nous comptions beaucoup sur l'iodure cuivrique. Ce sel, qui est fort instable, n'a pu être saisi qu'en dissolution. Dans les traités spéciaux, on indique que, vers 30°, l'iodure cuivreux se dissout en quantité notable dans la solution alcoolique d'iode, la liqueur arrive à contenir $CuI^2,9I^2$. Mais, sous l'influence de la chaleur, l'iodure cuivreux se précipite à nouveau. On a reconnu de même que l'iodure cuivrique peut exister en solution aqueuse diluée. Il était à présumer que l'iodure cuivrique, dont un atome d'iode peut très facilement être détaché, jouerait un rôle de vecteur d'iode vis-à-vis des composés éthyléniques. Les résultats expérimentaux ont confirmé cette manière de voir.

Nous avons d'abord ajouté à la solution acétique d'iode une petite quantité d'iodure cuivreux puis, à défaut de ce sel, nous avons employé l'acétate de cuivre, estimant que la composition du réactif serait, en somme, presque identique.

Après quelques tâtonnements, nous avons fixé comme suit la préparation de notre réactif :

Dans un litre d'acide acétique cristallisable du commerce, purifié avec soin par cristallisation et égouttage, on fait dissoudre 21 gr. d'iode pur finement pulvérisé, en chauffant doucement. On met à part la moitié de cette solution, et, dans l'autre moitié, on fait dissoudre de l'acétate de cuivre pulvérisé, qu'on y ajoute dans la proportion de 4 à 5 gr. par litre. Tout le sel ne se dissout pas. On laisse en contact pendant un jour ou deux en agitant de temps en temps et l'on décante du mieux possible pour séparer le dépôt. Dans le liquide décanté on dose le cuivre. Pour cela, on en évapore

20 cc. et l'on calcine au rouge le résidu. Nous avons trouvé dans une série d'opérations des quantités d'oxyde de cuivre variant entre 2 gr. et 2gr,20 par litre. Nous avons ensuite dilué le réactif avec la solution acétique d'iode mise à part de manière à ramener son titre en CuO à 1/1000 (1).

Voici maintenant comment ont été conduites les expériences qui nous ont permis d'étudier le pouvoir d'addition de l'iode en présence d'une petite quantité de sel cuivrique.

Au préalable, on déterminait par la méthode de Hanus l'indice de bromure d'iode, exprimé en iode, du produit étudié. La valeur moyenne fournie par plusieurs opérations était considérée comme donnant la valeur exacte de sa capacité d'addition (2). D'autre part nous mettions en marche deux déterminations semblables en suivant exactement le même procédé, à cette double différence près que le contact était maintenu pendant 24 heures et que le réactif de Hanus était remplacé, dans un cas, par la solution acétique d'iode à 21 gr. par litre et, dans l'autre, par la même solution contenant par litre 1 gr. de CuO. Nous appelons indice IBr l'indice de bromure d'iode exprimé en iode selon Hanus, indice I^2 l'indice déterminé avec la solution acétique d'iode et indice I^2_{Cu} le même indice déterminé en employant le cuivre comme catalyseur. L'indice de bromure d'iode étant pris comme unité, nous avons conservé (3) comme mesure du pouvoir d'addition de l'iode le rapport des valeurs.

$$\frac{\text{indice d'iode}}{\text{indice de bromure d'iode}} \text{ ou } \frac{I^2}{IBr} \text{ et } \frac{\text{indice d'iode catalysé}}{\text{indice de bromure d'iode}}$$

ou $\frac{I^2_{Cu}}{IBr}$.

On trouvera, groupés dans le tableau suivant, les résultats des premiers essais qui nous ont permis d'établir les propriétés catalytiques du cuivre (4).

Cette première série d'essais a été faite au mois de juin, la température du laboratoire étant comprise entre 20 et 25°. L'exa-

(1) Ce mode opératoire, utile pour établir rigoureusement la teneur en CuO du réactif utilisé dans de premières recherches, pourra être simplifié par la suite. Il suffira, pensons-nous, de dissoudre dans la solution acétique d'iode la quantité d'acétate de cuivre cristallisé correspondant à 1 gr. de CuO, soit : très sensiblement 2gr,50.

(2) Nous croyons utile de rappeler que ce que l'on appelle couramment « indice d'iode » d'un corps gras est en réalité un indice de chlorure d'iode, exprimé en iode, quand on emploie la méthode de Hübl ou celle de Wijs, et un indice de bromure d'iode, exprimé en iode, quand on emploie la méthode de Hanns.

(3) *Bull. Soc. Chim., loc. cit.*

(4) Note concernant les essais contenant une petite quantité de sel cuivrique : Au moment où, avant d'opérer le titrage avec la solution d'hyposulfite de soude N/10, on ajoute de la solution d'iodure de potassium, il se précipite une petite quantité d'iodure cuivreux, d'après une réaction classique trop connue pour qu'il soit besoin de la rappeler ici. La même réaction se produit naturellement dans l'essai témoin; la présence de cette petite quantité d'iodure cuivreux n'apporte aucune gêne sensible à la marche du dosage.

TABLEAU I. — Durée de contact 24 heures.

Noms des produits	Indice IBr (Hanus)	Indice I^2	Rapport $\frac{I^2}{IBr}$	Indice I^2 catalysé par Cu	Rapport $\frac{I^2_{Cu}}{IBr}$
Acide érucique	73,5	47,6	0,64	73,1	1,00
Huiles végétales :					
Huile d'olive	82,8	46,5	0,56	83,6	1,00
— d'amande	99,1	61,5	0,62	100,3	1,00
— d'œillette	134,2	61,0	0,45	92,6	0,69
— de lin (Bombay)	183,5	48,6	0,26	125,0	0,68
Huiles d'animaux marins :					
Huile de spermaceti	75,5	50,5	0,67	70,8	0,94
— de phoque éléphant	120,9	67,3	0,55	104,4	0,86
— de foie de morue blonde	162,8	71,6	0,44	125,0	0,77
— de foie de Galeus canis (Milandre)	164,6	94,4	0,57	116,3	0,70
— de foie de Mustelus astérias (Emissole)	177,6	85,6	0,48	132,1	0,75
— de thon rouge	179,6	90,3	0,50	122,4	0,68
— de Germon ou thon blanc	188,5	61,3	0,32	96,0	0,51
— de foie de Scymnorhinus lichia	283,2	173,2	0,61	215,2	0,76

men des données expérimentales qu'elle nous a fournies montre que la quantité d'iode fixée est toujours nettement plus grande quand on fait usage du réactif contenant du cuivre ou, en d'autres termes, que la valeur du rapport $\frac{I^2_{Cu}}{IBr}$ est toujours supérieure à celle de $\frac{I^2}{IBr}$ et cela dans une proportion parfois voisine du simple au double (huile d'olive).

Pour l'acide érucique, l'huile d'olive et l'huile d'amande douce en présence de cuivre, la fixation d'iode est totale et l'on a $\frac{I^2_{Cu}}{IBr} = 1,00$,

Pour les huiles végétales d'indice de bromure d'iode plus élevé. la valeur du rapport $\frac{I^2_{Cu}}{IBr}$ atteint seulement 0.70, mais elle reste supérieure à celle de $\frac{I^2}{IBr}$ qu'elle dépasse de 24 à 40 points suivant les cas.

Pour les huiles d'animaux marins, les résultats sont en tous points semblables; nous insisterons cependant sur le cas de l'huile Scymnorhinus lichia (Bonaterre) huile riche en squalène et dont l'indice de bromure d'iode atteint 283. Contrairement à ce qu'on aurait pu croire cette huile s'est montrée très apte à fixer l'iode par addition, son $\frac{I^2}{IBr}$ étant de 0,61 et son $\frac{I^2_{Cu}}{IBr}$ de 76.

Une autre série d'essais faite au mois d'octobre, la température du laboratoire ayant varié de 12 à 16°, a donné les résultats suivants :

TABLEAU II. — Durée de contact 24 heures.

Noms des produits	Indice IBr (Hanus)	Indice I^2	Rapport $\frac{I^2}{IBr}$	Indice I^2 catalysé par Cu	Rapport $\frac{I^2_{Cu}}{IBr}$
Huiles végétales :					
Huile d'olive	81,3	62,6	0,68	79,1	0,97
— d'œillette	134,6	66,6	0,49	93,2	0,69
— de lin (Plata)	170,3	86,5	0,50	120,5	0,70

Malgré une température plus basse, les indices I^2 sont plus élevés que ceux de la première série ce qui vient confirmer la conclusion de notre premier mémoire où nous avions déjà constaté que la fixation de l'iode sur les liaisons éthyléniques est une réaction capricieuse. Au contraire, les indices I^2_{Cu} ont conservé à peu près exactement la même valeur, l'action du cuivre a donc pour effet de régulariser la réaction et d'en reculer la limite.

Ces premières données étant acquises, nous les avons complétées, d'une part en faisant une série d'essais avec un réactif contenant des quantités décroissantes de cuivre et en étudiant, d'autre part, quelle est l'influence qu'exerce ce métal sur la vitesse de la réaction.

Le réactif contenant 1/2000 d'oxyde de cuivre nous a donné des résultats légèrement moins élevés que celui qui en contenait 1/1000; par contre à la dilution de 1/4000 l'effet du catalyseur, bien qu'encore sensible était beaucoup moins marquée.

Pour étudier quelle est l'influence du cuivre sur la vitesse de la réaction nous avons fait une nouvelle série d'essais en maintenant le contact des produits mis à réagir pendant 15 heures au lieu de 24.

Les résultats consignés dans le tableau III montrent que pour les huiles à indice de bromure d'iode faible ou moyen la quantité d'iode fixée est la même après 15 heures qu'après 24. Mais il n'en est pas de même pour les huiles à indice de bromure d'iode élevé. En conséquence, nous avons poursuivi nos essais en diminuant la durée du temps de contact pour le premier cas et en l'augmentant au contraire pour le second. Nous avons consigné nos résultats dans le tableau IV.

TABLEAU III. — Durée de contact des essais 15 heures.

Noms des produits	Indice IBr (Hanus)	Indice I^2	Rapport $\frac{I^2}{IBr}$	Indice I^2 catalyse par Cu	Rapport $\frac{I^2_{Cu}}{IBr}$
Huiles végétales :					
Huile d'olive	81,3	50,6	0,62	79,0	0,97
— d'œillette	135,0	56,9	0,41	97,6	0,72
— de lin (Plata)	170,3	71,9	0,42	97,7	0,57
Huiles d'animaux marins :					
Huile de spermaceti	75,0	48,8	0,65	74,0	0,98
— de foie de Scymnorhinus lichia	283,0	116,0	0,41	171,7	0,60

TABLEAU IV. — 1° Temps de contact décroissants.

Noms des produits	Temps de contact	Indice I^2	Rapport $\frac{I^2}{IBr}$	Indice I^2 catalysé par Cu	Rapport $\frac{I^2_{Cu}}{IBr}$
Huile d'olive. Indice I-Br 81,3	6 heures	51,5	0,63	83,0	1,00
	3 —	46,4	0,58	81,7	1,00
	2 —	36,4	0,44	73,5	0,90
	1 heure	»	»	67,1	0,82
	1/2 heure	33,5	0,41	66,4	0,81
Huile de spermaceti. Indice I-Br 75,0	6 heures	46,4	0,62	76,2	1,00
	3 —	38,6	0,51	50,7	0,66
	2 —	41,4	0,55	51,2	0,66
	1 heure	39,3	0,52	45,5	0,60
	1/2 heure	29,3	0,39	45,5	0,60

2° Temps de contact croissants.

Huile de lin (Plata). Indice I-Br 170,3	15 heures	71,9	0,42	97,7	0,57
	24 —	86,5	0,50	120,5	0,70
	48 —	80,2	0,47	135,0	0,80
	72 —	78,0	0,42	134,8	0,80

Les diverses données numériques enregistrées dans ce tableau peuvent être représentées graphiquement pour chaque produit étudié ; les courbes que l'on obtient montrent que la fixation de l'iode est toujours plus rapide et plus régulière si l'on fait intervenir le cuivre comme catalyseur.

Pour l'huile d'olive (*fig.* 1), en présence d'une petite quantité de

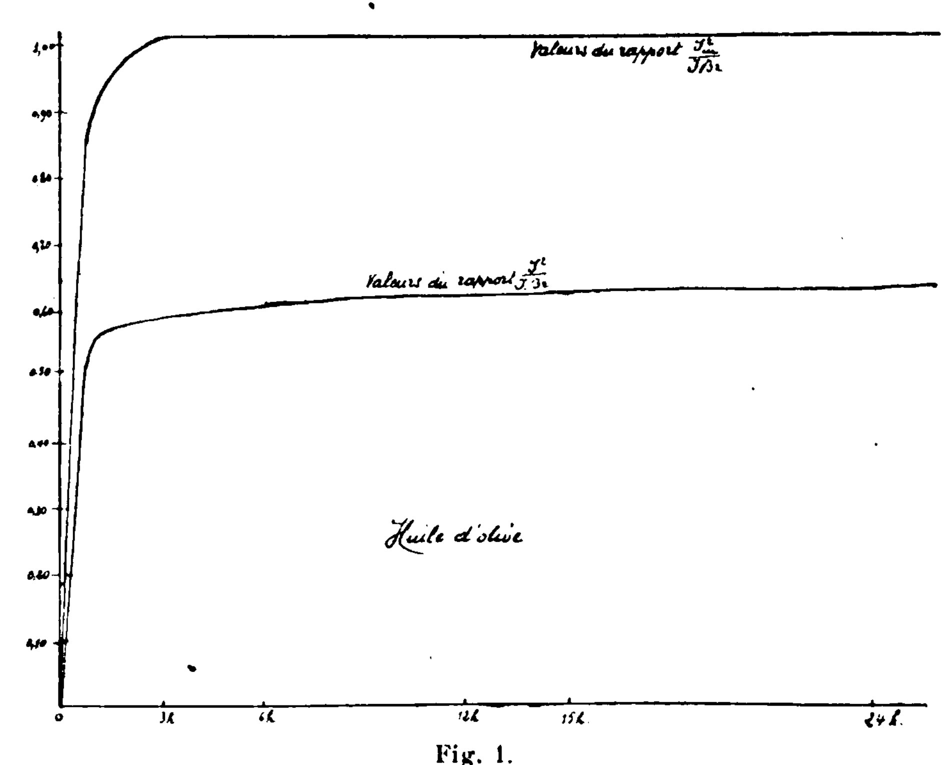


Fig. 1.

cuivre, la réaction d'abord très active donne une courbe très rapidement ascendante; elle devient beaucoup plus lente pendant les deux heures suivantes; elle est à ce moment entièrement terminée.

En l'absence de cuivre la réaction d'abord assez active se calme beaucoup plus tôt, elle traîne ensuite pendant bien plus longtemps et n'atteint sa limite, qui est seulement de 60 0/0, qu'après six heures.

L'huile de spermaceti (*fig.* 2) présente une particularité curieuse que nous nous contenterons d'enregistrer pour l'instant sans chercher à l'interpréter. La marche de la réaction présente un temps d'arrêt aussi bien en l'absence qu'en présence de cuivre. La réaction, sensiblement totale après six heures, dans le premier cas, n'atteint sa limite qui, est de 60 0/0, qu'après 12 heures dans le second.

Quant à l'huile de lin (*fig.* 3) on n'arrive pas à fixer sur elle la quantité totale d'iode qu'elle pourrait fixer, même en faisant intervenir le cuivre. La limite que l'on peut atteindre dans ce cas est seulement de 80 0/0 encore est-il nécessaire d'attendre 48 heures pour y arriver. En l'absence de cuivre, il semble que l'on observe

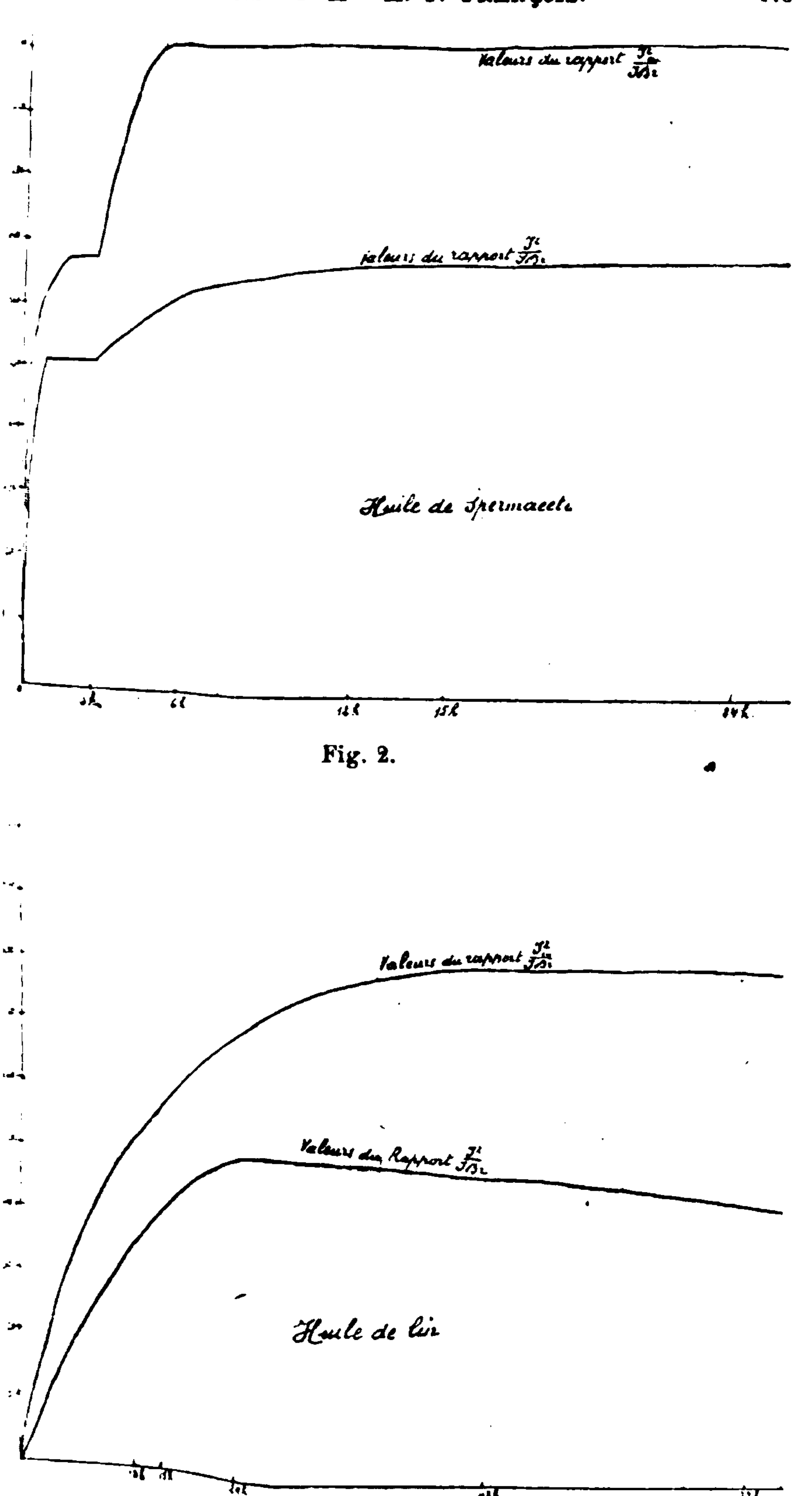

Valeurs du rapport
Valeurs du rapport
Huile de Spermacéti
Valeurs du rapport
Valeurs du Rapport
Huile de lin

Fig. 2.

Fig. 3.

un phénomène de rétrogradation. La quantité d'iode fixée moindre après 48 heures qu'après 24. Elle est plus faible enco après 72 heures, la limite maxima qui a pu être atteinte ne dépas pas 50 0/0.

Ces quelques faits méritent d'être confirmés par de nouvell recherches; ils montrent que l'iode, réactif doux dont l'action pe être étudiée en fonction du temps, est susceptible de fournir d indications fort utiles pour l'étude des corps gras.

En résumé, le cuivre est un agent d'activation pour les réactioi d'additiou de l'iode vis-à-vis de la fonction éthylèue; il accélère régularise leur marche et recule leur limite qui peut être pouss parfois jusqu'à son terme ultime. Mais ce cas paraît limi aux composés qui ne possèdent qu'une seule liaison éthyléniq située au milieu d'une longue chaîne hydrocarbonée.

Nous avons observé également que, s'il existe des catalyseui d'accélération, il existe aussi des catalyseurs de retardement doi certains paraissent paralyser presque complètement la réaction. existerait donc des anti-halogène comme il existe des anti-oxygène Ce fait n'a rien de surprenant d'ailleurs, car la plupart des con posés autoxydables sont des composés éthyléniques.

Hôpital Beaujon.
Laboratoire du pharmacien-chef.

N° 12. — Sur les valences supérieures des composés onium; par M. W. TSCHELINZEFF.

(27.9.1924.)

Après avoir étudié les manifestations des valences supérieure chez les composés oxoniens (1), j'ai entrepris l'étude des chaleur de formation des composés thionium et ammonium pour pouvoi les comparer ainsi aux composés oxygénés correspondants. Dan tous ces cas, j'ai contrôlé la valeur relative de la tension de valences supérieures à l'aide de réactions de déplacement.

Pour déterminer les effets thermiques produits par la formatioi des composés thionium, je me suis servi des mercaptans et de thioéthers. Pour déterminer les mêmes effets chez les composé ammonium je me suis adressé, premièrement aux amines primaire et secondaires, qui sont analogues aux mercaptans et, deuxièmement, aux amines tertiaires, qui peuvent être considérées comme les analogues des thioéthers.

Tous ces corps sont analogues aux alcools et aux éthers-oxydes dont j'ai précédemment étudié la chaleur de formation des complexes oxoniens. Ces recherches ont été entreprises dans le but d'obtenir une série de valeurs comparables, qui permettrait de tirer des conclusions d'ordre général concernant les valences supérieures des composés onium.

J'ai employé comme réactif de la formation des composés com-

(1) W. TSCHELINZEFF, *Bull. Soc. ch.* (4), 1924, t. 35, p. 741.

plexes, comme dans la série des composés oxygénés, les composés organo-magnésiens individuels. Ces derniers ont été préparés d'après le procédé précédemment décrit, en faisant réagir l'iodure de propyle sur le magnésium en présence de deux gouttes de diméthylaniline, dans une atmosphère d'hydrogène et en solution benzénique. La préparation du magnésien se fait dans le vase même qu'on introduit ensuite (après refroidissement) dans le calorimètre (1). Le composé magnésien est ensuite traité par la quantité exactement pesée d'alcool éthylique et transformé ainsi en composé C^2H^5OMgI. C'est avec ce dernier que j'ai effectué les mesures des effets thermiques produits par la formation des complexes thionium : $ROMgI.RSH$ et $ROMgI.R^2S$ et ammonium $ROMgI.R^2NH$ et $ROMgI\ R^3N$.

Les complexes correspondants de la série oxygénée sont :

$$ROMgI.ROH \quad \text{et} \quad ROMgI.H^2O$$

Comme tous les essaïs ont été faits en solution dans le benzène, j'ai introduit comme corrections les chaleurs de dissolution des corps en question dans ce dissolvant.

Aucun des composés étudiés ne fixe plus de trois molécules de ROMgI. Tous les complexes formés sont insolubles dans le benzène. Les résultats sont donnés en grandes calories par molécule-gramme.

COMPOSÉS THIONIUM.

I. — *Complexes formés avec les mercaptans.*

	Cal	Cal	
C^3H^7SN	2,60	0,59	0
Iso-$C^5H^{11}SH$..........	2,22	0,43	0

II. — *Complexes formés avec les thio-éthers.*

$(C^3H^7)^2S$..............	0	0	0
(Iso-$C^5H^{11})^2S$	0	0	0

Ces résultats montrent que les effets thermiques produits par la formation des composés thionium sont faibles. Dans le cas des mercaptans ce n'est que l'addition de la première molécule qui produit un effet thermique appréciable ; quant à la seconde molécule, c'est à peine si on peut parler d'addition. Dans le cas des thio-éthers, même la première molécule ne produit aucun effet ther-

(1) Et non pas « dans le calorimètre même », comme il a été, par erreur, dit dans mon précédent mémoire, p. 742. Je profite de cette occasion pour rectifier quelques autres erreurs, qui se sont glissées dans le texte. A la page 748, dans la dernière formule, l'atome de O doit être placé sous le C. Page 749, ligne 13 à partir d'en bas il est dit « Ier et IIIe mol. » au lieu de « IIe et IIIe mol. » Page 749, ligne 21 d'en haut se trouve la formule $ROMgI.2C^2H^5OH.1H.COOC^2H^5$ au lieu de $ROMgI.1H.COOC^2H^5.2C^2H^5OH$. Page 751, § 6, se trouve la formule R.COOR au lieu de R.COOH.

mique, ce qui prouve que la tension des valences supérieures chez ces composés est insignifiante.

Les essais de déplacement des mercaptans par les alcools montrent que ce déplacement se produit d'une manière intégrale.

I. — (ROMgI avec $3C^3H^7.SH$) + $3C^2H^5OH$
= ROMgI + C^2H^5OH + $3C^3H^7OH$

Chaleur d'addition de la :	Cal	Chaleur d'addition de la :	Cal
1re mol. C^3H^7SH.....	2,60	1re mol. C^2H^5OH.....	12,78
2e —	0,59	2e —	9,15
3e —	0,00	3e —	7,70
Total.........	3,19	Total.........	29,63

	Cal
Différence..................	26,44
L'essai a donné.......	**26,60**

II. — (ROMgI avec $3C^5H^{11}SH$) + $3C^2H^5OH$
= ROMgI + C^2H^5OH + $3C^5H^{11}SH$

Chaleur d'additiou de la :	Cal	Chaleur d'addition de la :	Cal
1re mol. $C^5H^{11}SH$....	2,22	1re mol. C^2H^5........	12,78
2e —	0,43	2e —	9,15
3e —	0,00	3e —	7,70
Total.........	2,65	Total.........	29,63

	Cal
Différence.................	26,98
L'essai a donné............	**27,00**

COMPOSÉS AMMONIUM.

III. — (a) *Complexes formés par les amines primaires.*

	Cal	Cal	Cal
Iso-$C^4H^9NH^2$..........	17,15	13,49	6,13
Iso-$C^5H^{11}NH^2$.........	16,08	13,32	8,64

III. — (b) *Complexes formés par les amines secondaires.*

	Cal	Cal	Cal
(Iso-$C^4H^9)^2NH$	15,95	13,06	3,22
(Iso-$C^5H^{11})^2NH$........	15,27	13,10	2,61

IV. — *Complexes formés par les amines tertiaires.*

	Cal		
$(C^3H^7)^3N$..............	6,62	—	—
(Iso-$C^5H^{11})^3N$..........	6,50	—	—

Ces résultats montrent que chez les composés azotés, les valences supérieures se manifestent d'une manière très énergique et qu'ils dépassent, à ce point de vue, notablement les composés oxonium et thionium.

L'augmentation du nombre des radicaux liés à l'azote, diminue la tension des valences supérieures, comme nous l'avons déjà constaté dans d'autres séries.

Les essais de déplacement des amines primaires et secondaires par les alcools montrent que ce n'est que la troisième molécule du complexe qui est déplacée.

I. — *Amines primaires.*

Chaleur d'addition de la :	Cal	Chaleur d'addition de la :	Cal
1re mol. $C^4H^9NH^2$....	17,15	1re mol. C^2HOH	12,78
2e —	13,49	2e —	9,15
3e —	6,13	3e —	7,70
Total	36,77	Total	29,63

L'essai donne **1**cal**,5** ce qui correspond justement à la différence entre les chaleurs d'additions des troisièmes molécules. On peut, par conséquent, penser qu'il se forme des complexes mixtes ammonium-oxonium $ROMgI.2C^4H^9NH^2.C^2H^5.OH$:

II. — *Amines secondaires.*

Chaleur d'addition de la :	Cal	Chaleur d'addition de la :	Cal
1re mol. $(C^4H^9)^2NH$...	15,95	1re mol. C^2H^2OH	12,78
2e — ...	13,09	2e — ...	9,15
3e — ...	3,32	3e —	7,70
Total	32,36	Total	29,63

L'essai donne **2**cal**,3** ce qui correspond à la différence entre les chaleurs d'addition des troisièmes molécules. On peut croire qu'ici aussi, il y a formation d'un complexe mixte :

$$ROMgI.2(C^4H^9)^3N.C^2H^5OH$$

Si nous comparons les chiffres indiqués ci-dessus avec les valeurs correspondantes des composés oxoniens analogues :

V. — *Complexes formés par les alcools.*

	Cal	Cal	Cal
n-C^3H^7OH	11,22	5,75	4,68
Iso-$C^5H^{11}OH$	8,26	6,08	4,40

VI. — *Complexes formés par les éthers-oxydes.*

	Cal		
$(C^2H^5)^2O$	5,05	0	0
$(C^5H^{11})^2O$	4,80	0	0

nous pouvons voir que les effets thermiques des comp oxoniens sont relativement élevés. Les alcools donnent avec RO aussi bien des complexes mono-, que bi- et tri-moléculaires; contre, les éthers-oxydes ne donnent que des complexes mono léculaires. L'augmentation du nombre des radicaux liés à l'oxyg a pour suite une diminution de la tension des valences supérieu

En comparant les effets thermiques produits par la format des complexes avec les alcools, à ceux produits par la format des complexes avec les mercaptans, nous voyons que ces derni sont incapables de déplacer les alcools, on doit observer réactions de déplacement de ces derniers. Il faut, toutefois, te compte du fait que ces considérations ne sont justes que dans cas où les radicaux qui entrent dans la constitution des prod à comparer, sont identiques. Si on s'adresse, par exemple, a complexes oxoniens formés par les phénols (et en particulier les phénols halogénés), on pourrait trouver des couples de co posés chez lesquels les conditions de déplacement mutuel serai exactement inverses.

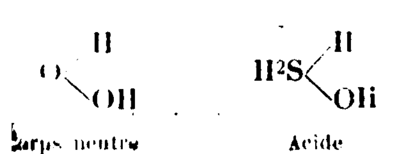
Conclusions. — En comparant les effets thermiques produits la formation des complexes oxonium, thionium et ammonium, constate que ce sont les composés azotés qui possèdent u tension des valences supérieures la plus élevée.

Cette tension est plus faible chez les composés oxygénés encore plus faible chez les composés sulfurés. Cette conclusi ressort très nettement de la comparaison des chaleurs d'additi des premières molécules complexes :

Composés ammonium	Cal	Composes oxonium	Cal	Composés thionium	C
$C^4H^9NH^2$	17,15	C^3H^7OH	11,22	C^3H^7SH	2,
$C^5H^{11}NH^2$	16,08	$C^5H^{11}OH$	8,26	$C^5H^{11}SH$	2,
$(C^3H^7)^3N$	6,62	$(C^2H^5)^2O$	5,05	$(C^3H^7)^2S$	0
[illegible]N	6,50	$(C^5H^{11})^2O$	4,80	$(C^5H^{11})^2S$	0

ie c'est dans le caractère basique, plus ou moi corps en question qu'il faut chercher l'explication

En eff[illegible]us savons que les composés hydr espondent [illegible] composés, à savoir, l'ammonia ment la série suivante :



orps neutre — Acide

A. Baeyer et Villiger (1) ont classé les composés substitués, d'après leur comportement vis-à-vis des acides et des sels, en une série tout à fait analogue :

R^3N	R^2O	R^2S
Base forte	Base faible	Corps neutre

En tenant compte des gradations du caractère basique, ainsi que de l'influence qu'exercent les radicaux sur les valences supérieures de l'azote, de l'oxygène et du soufre, on peut, dans chaque cas spécial, prévoir dans quel sens se produiront les réactions de déplacement mutuel. Mais, comme d'autre part, les 3e et 4e valences de l'oxygène et du soufre, ainsi que la 4e et la 5e valences de l'azote ne sont pas identiques entre elles, je crois que l'ordre indiqué ne s'appliquera qu'aux sels complexes du type : $Me^IX.Me^{II}X^2$, etc.

$$R^3N\langle{}^{MgOR}_{I} \qquad R^2O\langle{}^{MgOR}_{I} \qquad R^2S\langle{}^{MgO^2}_{I}$$

Par contre, en ce qui concerne les composés halogénés organiques, ainsi que les halogènes libres (RCl, Cl.Cl, Br.Br, etc.) je crois que le caractère différent des deux valences supplémentaires, dont je viens de parler, peut conduire à un comportement différent.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Saratoff.)

N° 13. — Sur la tension des valences supérieures et leur signification pour l'assimilation, la catalyse et autres processus chimiques ; par M. W. TSCHELINZEFF.

(27.9.1924.)

En comparant entre elles les chaleurs de formation des divers complexes onium et en tenant compte du fait que dans les nombreuses réactions de déplacement que j'ai étudiées, ce déplacemen se fait toujours suivant la valeur relative des chaleurs de formation, nous pouvons tirer quelques conclusions générales concernant les déplacements mutuels des diverses molécules complexes.

Parmi les composés oxoniens, ce sont les composés carbonylés qui se distinguent par la présence de valences supérieures les plus prononcées. Ces composés déplacent les composés hydroxylés de leurs complexes. Je leur ai donné le nom de complexe « oxonien-carbonylés » et je les considère comme des dérivés de la formaldéhyde.

$$\begin{array}{c} H-C-H \\ \| \\ O \\ \diagup \; \diagdown \end{array}$$

(1) *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 2683.

C'est, probablement, grâce à la présence de ces fortes valences supplémentaires, que l'aldéhyde formique subit avec une telle facilité les réactions de condensation.

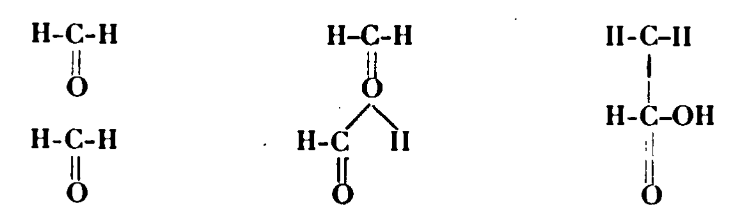
J'ai pu montrer, par une série de mesures, que les valences supérieures de l'oxygène carbonylique sont très stables et qu'elles ne sont que très peu influencées par le remplacement des atomes d'hydrogène par les radicaux carbonés. Ce fait est probablement dû à ce que ces radicaux exercent sur l'oxygène une action indirecte, qui se fait par l'intermédiaire d'un atome de carbone. Toutefois, comme l'introduction des radicaux diminue toujours la tension des valences supérieures, les divers composés carbonylés forment la série suivante :

Formaldéhyde	H—C(=O)—H	Valences supplémentaires les plus fortes.
Aldéhydes supérieurs.	R—C(=O)—H	Valences supplémentaires un peu plus faibles.
Cétones...............	R—C(=O)—R′	Valences supplémentaires encore plus affaiblies.

L'introduction de groupement d'un caractère acide doit avoir pour effet une diminution encore plus grande de la tension de ces valences, mais la tension totale doit rester encore relativement considérable :

Acide formique........	H—C(=O)—OH	Valences supérieures notables.
Acide carbonique.....	HO—C(=O)—OH	Valences supérieures plus faibles.
Phosgène.............	Cl—C(=O)—Cl	Valences supérieures encore plus faibles.

Les valences supérieures de l'oxygène carbonylique de l'acide carbonique doivent être plus faibles que celles de l'aldéhyde formique, mais leur valeur absolue doit être encore relativement élevée. Il est possible que ces valences exercent une certaine influence sur le processus de l'assimilation de l'acide carbonique. La condensation aldolique de l'aldéhyde formique peut être représentée, à ce point de vue, par le schéma suivant :



La condensation de l'acide carbonique, qni élimine facilement un groupe OH, doit se faire d'une manière analogue :

```
HO-C-OH              HO-C-OH              HO-C-OH
   ||                   |                  /  \
   O                    O              HO-C    O
            ->-        / \      ->-       ||   |
HO-C-OH            HO-C   OH              ||   |
   ||                 ||                  O    OH
   O                  O
```

Le composé peroxydique ainsi formé se décomposerait ensuite avec élimination d'eau et d'oxygène et avec formation d'acide oxalique :

```
   HO-C-OH              HO-C-OH                 HO-C=O
     /  \                 /  \                     |
HO-C    O-OH  ->-    HO-C    OH (+ O)  ->-         C     (+ H²O)
   ||                   ||                      HO/||
   O                    O                          O
```

L'acide oxalique formé, peut se condenser, d'après le même schéma, avec l'acide carbonique, en donnant de l'acide mésoxalique :

```
HOOC-C-OH            HOOC-C-OH          HOOC-C=O
     ||                   |                  |
     O                    O-OH               |
            ->-          /        ->-     HO-C    (+ O + H²O)
  HO-C-OH            HO-C                    ||
     ||                 ||                   ||
     O                  O                    O
```

Il est facile de voir que l'acide mésoxalique peut donner, par décarboxylation, de l'acide glyoxylique et par une nouvelle condensation avec l'acide carbonique, de l'acide tartronique. Ce dernier peut donner, par une nouvelle condensation de décarboxylation, l'acide glycérique et ainsi de suite, jusqu'aux acides hexoniques et aux hexoses.

Ces schémas permettent ainsi d'expliquer, à l'aide des valences supérieures, tout le processus de l'assimilation de l'acide carbonique représenté par le schéma global :

$$2CO^2 + 6H^2O = C^6H^{12}O^6 + CO^2$$

Si nous nous adressons maintenant aux acides organiques et aux

éthers-sels, j'ai montré (1) que les chaleurs de formation de leurs complexes oxoniens ne diffèrent pas beaucoup de celles des cétones. Chez les éthers-sels, ce sont seules les valences supérieures de l'oxygène carbonylique qui se manifestent, tandis que celles du groupement alcoxyle sont réduites à zéro. Il est, toutefois, possible que chez les acides l'oxygène oxhydrylique possède aussi des valences supérieures qui sont en tout cas très faibles, et de beaucoup inférieures aux valences de l'oxygène carbonylique.



Ces valences supérieures, et en particulier celles de l'oxygène carbonylique, jouent probablement un grand rôle dans la réaction d'éthérification, qui se fait d'après le schéma suivant :

```
R-C-OH                 R-C-OH                 R-C
  ||                    /  \                  /   \
  O        ->-         /    O        ->-     /     O  (+ H²O)
 / \                  /      \              /
RO   H              RO        OH         R-O
```

Les acides minéraux, tels que HCl, catalysent cette réaction, probablement parce qu'ils forment très facilement des complexes oxoniens, avec les acides organiques.

```
R-C-OH
  ||                 R-C-OH              R-C=O
  O        ->-       / \       ->-       /        (+ H²O)
 /                  Cl  OH              Cl .
Cl   H
```

L'acide sulfurique donne lui-même des éthers-sels avec les alcools qui réagissent ensuite avec les acides organiques, en donnant probablement des complexes intermédiaires particuliers :

```
R-C-OH                 R-C-OH
  ||                    /  \                R-C=O
  O        ->-         /    O       ->-     /        (+ H²SO⁴)
 / \                  /      \            RO
RO   SO³H          R-O        SO³H
```

Les réactions de condensation des éthers-sels, ainsi que de nombreuses réactions analogues se font également en passant par des complexes oxoniens.

Les complexes qui dérivent de l'eau et auxquels j'ai donné le

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 748.

nom de « complexes hydroniens » se forment par addition des alcools, des phénols et des éthers-oxydes. Ils présentent une tension des valences supérieures moindre que celle des complexes carbonylés et se forment avec un dégagement de chaleur plus faible. Cette tension est beaucoup plus influencée par la nature des radicaux liés à l'oxygène hydronien. Ces complexes forment, d'après la tension relative des valences supérieures, la série suivante :

Eau...........	H-O-H	Valences supérieures les plus fortes.
Alcools........	R-O-H	Valences supérieures plus faibles.
Éthers-oxydes.	R-O-R'	Valences supérieures encore plus faibles.

La forte influence qu'exercent les radicaux dans cette série, s'explique, à mon avis, par le fait que ces radicaux se trouvent en liaison *directe* avec l'oxygène, contrairement à ce qui a lieu chez les composés carbonylés. Si nous essayons de disposer les alcools et les phénols en série, d'après la grandeur relative de leurs valences supérieures, nous constatons que ce sont les alcools primaires de la série grasse qui possèdent les valences supérieures les plus fortes ; viennent ensuite les alcools secondaires et tertiaires, ensuite les phénols halogénés en para, les phénols non-substitués, les phénols substitués en ortho et méta et, enfin les naphtols.

$$R' \text{ (série grasse)} > R'' \text{ (série grasse)} > R''' \text{ (série grasse)}$$
$$> p.\ X.\ C^6H^4 > C^6H^5 > o. \text{ et } m.\ X.\ C^6H^4 > \beta\ C^{10}H^7 > \alpha\ (C^{10}H^7$$

Les effets thermiques produits par la formation des complexes avec les éthers oxydes sont beaucoup plus faibles que ceux produits par les alcools ; pour les éthers-oxydes de la série aromatique, ces effets thermiques tombent même à zéro. En d'autres termes, ces corps sont incapables de former des complexes avec ROMgI.

La vitesse d'éthérification des différents alcools, étudiée surtout par M. A. Menchutkine, dépend, vraisemblablement, de la valeur relative de la tension des valences supérieures de leurs atomes d'oxygène. En tout cas, cette vitesse varie suivant la même courbe que celle de la tension des valences de l'oxygène.

En ce qui concerne les mercaptans et les thioéthers, on constate que les premiers donnent avec ROMgI des effets thermiques très faibles, inférieurs même à ceux des alcools tertiaires. Les seconds ne donnent aucun effet thermique, ce qui prouve que la tension des valences supérieures chez ces composés est très faible.

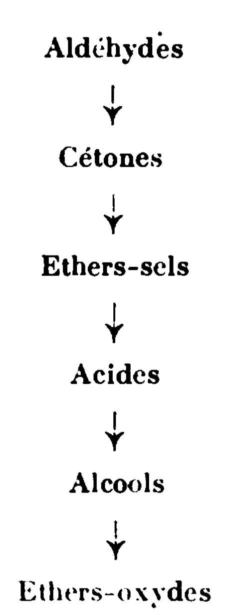
Par contre, chez les composés azotés, les valences supérieures sont très fortes et dépassent même, chez les amines primaires et secondaires, celles des alcools primaires. La propriété de former des composés ammonium est d'ailleurs bien connue et je la cite non pas pour caractériser les composés azotés, mais pour faire mieux ressortir la position qu'occupent les composés oxygénés. Il est très caractéristique que les composés carbonylés — cétones et éthers-

sels — produisent des effets thermiques qui ne sont pas inférieu à ceux produits par les amines. Toutefois, il convient de remarqu que les composés oxygénés qui sont à considérer comme étant l plus voisins des amines, à savoir les alcools, produisent des effe thermiques plus faibles, de sorte que les composés oxygén viennent se placer entre les composés azotés et sulfurés.

Amincs primaires.....	$R-N{<}^{H}_{H}$	Valences supérieures les pl fortes.
Amines secondaires...	$^{R}_{R}{>}N-H$	Valences supérieures un pe plus faibles.
Alcools...............	R—O—H	Valences supérieures encor plus faibles.
Mercaptans...........	R—S—H	Valences supérieures les plu faibles.

Il est très possible que ces gradations dans les chaleurs de for mation des complexes, soient liées au caractère basique plus o moins prononcé des composés en question.

En résumant toutes les données citées ci-dessus, nous arrivons à la conclusion que les principales classes des composés oxygéné forment d'après la grandeur relative de la tension des valences supé-rieures, la série suivante :



Je pense que les valences supérieures jouent un rôle important

dans les processus catalytiques, qui s'effectuent à l'aide de composés organiques et en particulier dans les processus physiologiques qui ont lieu dans l'organisme animal et végétal. A ce point de vue, leur étude présente un grand intérêt.

(Laboratoire de chimie organique de l'Université de Saratoff.)

N° 14. — Sur l'obtention de NO^2Cl et de NO^2Br et leur action sur le réactif de Grignard; par N. ZUSKINE.

(1.11.1924.)

On obtient NO^2Br très facilement et avantageusement en laissant passer les vapeurs de brome saturées de NO^2 à travers un tube, empli d'os calcinés et chauffé à 200-250°. Dans le premier récipient se condense l'excédent du brome, et dans le suivant, refroidi, on recueille NO^2Br presque pur.

Les méthodes diverses d'obtention de NO^2Cl, qui sont exposées dans la littérature, et que nous avons essayées, sont peu satisfaisantes. La méthode suivante d'obtention de cette substance en grande quantité est la plus applicable. Dans l'acide azotique (75 cc.) un peu chaud qui se trouve dans un ballon, réuni à un réfrigérant, et à un récipient refroidi, on verse par un entonnoir $POCl^3$ (70 cc.). La quantité de produit obtenue est 45 gr. La plus grande partie du produit distille à 4-6°.

Direction principale de la réaction : $3HNO^3 + POCl^3 = 3NO^2Cl + H^3PO^4$.

Comme résultat de l'action de NO^2Cl sur C^6H^5MgBr et C^2H^5MgBr soumis à un fort refroidissement, on n'obtient pas de dérivés nitrés correspondants.

Dans le premier cas, on obtient du biphényle en grande quantité en même temps qu'une certaine quantité de benzène bromé ou de benzène chloré.

Ce travail fut exécuté au laboratoire de MM. les Professeurs Réformatsky et Grischkevitsch-Trochimovsky.

(Janvier-Avril 1924. Université de Kiew.)

N° 15. — Sur une méthode générale de synthèse des polyspiranes. Note préliminaire; par MM. Dan RADULESCU et Victor GEORGESCU.

(19.11.1924.)

J'ai montré dans une note antérieure (1) que les sels du méthylène-bis-indanedione (I) donnent, par fermeture de la chaîne, à l'aide de

(1) Dan RADULESCU, XV° note sur les spiranes. *Bulletin de la Soc. des sciences de Cluj*, 1923, t. 1, p. 628-630.

l'iode ou à l'aide des dérivés dihalogénés, à des « dispiranes » type II :

$$H^4C^6\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}\begin{array}{c}C\\H\end{array}\begin{array}{c}\diagup CH^2 \diagdown\end{array}\begin{array}{c}C\\H\end{array}\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}C^6H^4 \longrightarrow$$

(I)

$$C^6H^4\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}C\begin{array}{c}\diagup CH^2 \diagdown \\ \text{———}\end{array}C\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}C^6H^4$$

(II)

Cette méthode est susceptible d'une large généralisation.

Les dérivés obtenus en condensant les β-dicétones cycliques avec les aldéhydes, dérivés qui appartiennent au type III donnent tous

$$R''\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}\begin{array}{c}C\\H\end{array}\begin{array}{c}R\\|\\CH\end{array}\begin{array}{c}C\\H\end{array}\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}R''$$

(III)

$$R''\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}C\begin{array}{c}R'\\|\\CH\\ \text{———}\end{array}C\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}R''$$

(IV)

des dérivés disodés qui réagissent avec l'iode en donnant des dispiranes du type IV, et avec les dérivés dihalogénés 1, 2 et 1, 3, en donnant des dispiranes des types V et VI :

$$R''\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}\begin{array}{c}C\\|\\CH^2\end{array}\begin{array}{c}R'\\|\\CH\\ \\ \text{———}\end{array}\begin{array}{c}C\\|\\CH^2\end{array}\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}R''$$

(V)

$$R''\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}\begin{array}{c}C\\|\\CH^2\end{array}\begin{array}{c}R\\|\\CH\\ \\ CH^2\end{array}\begin{array}{c}C\\|\\CH^2\end{array}\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup\end{array}R''$$

(VI)

Comme toutes ces réactions donnent de très bons rendements, la méthode de synthèse est utile et très générale.

Quelques exemples suffiront pour montrer la manière de procéder :

1° *Cyclopropane-bis-diméthyl-dihydrorésorcine-dispirane* (VII).

$$\begin{array}{c}CH^3\\ \\ CH^3\end{array}C\begin{array}{c}\diagup CH^2\text{–}CO \diagdown \\ \\ \diagdown CH^2\text{–}CO \diagup\end{array}C\begin{array}{c}\diagup CH^2 \diagdown \\ \text{———}\end{array}C\begin{array}{c}\diagup CO\text{–}CH^2 \diagdown \\ \\ \diagdown CO\text{–}CH^2 \diagup\end{array}C\begin{array}{c}CH^3\\ \\ CH^3\end{array}$$

(VII)

La méthylène-bis-diméthyl-dihydrorésorcine, obtenue avec un rendement quantitatif à partir de la diméthyl-dihydrorésorcine et de l'aldéhyde formique (1) donne un dérivé disodé, qui se dépose de sa solution dans l'alcool absolu, par addition d'éthylate de sodium,

(1) VORLANDER, *Liebigs Annalen*, t. 294, p. 316.

en donnant un sel incolore en petits cristaux prismatiques fins et grenus.

Analyse. — 0gr,2102 subst. donne 0,0869 Na^2SO^4. — Trouvé : Na 0/0, 13,37; calculé pour $C^{17}H^{22}O^4Na^2$: 13.69.

Le sel disodique suspendu dans l'éther absolu et agité pendant une heure avec 2 atomes-gr. d'iode donne la cyclopropane-bis-diméthyl-dihydrorésorcine, qui, recristallisée de l'alcool, se dépose à l'état de fines et longues aiguilles monocliniques fondant à 211-212°.

Analyse. — 0gr,1246 subst. donne 0,3211 CO^2 et 0,0841 H^2O; 0gr,1062 subst. donne 0,2742 CO^2 et 0,0725 H^2O. — Trouvé : C 0/0, 70.21 et 70.41; H 0/0, 7.49 et 7.56; calculé : C 0/0, 70.54, H 0/0, 7.58.

Les dérivés obtenus avec les homologues aromatiques et gras de l'aldéhyde formique réagissent tous de la même façon.

2° *Cyclopropane-bis-phényl-dihydrorésorcine-dispirane* (VIII).

```
            CH²-CO       CH²       CO-CH²
C⁶H⁵-C<           >C<——————>C<           >C-C⁶H⁵
      H     CH²-CO                 CO-CH²     H
                         (VIII)
```

La méthylène-bis-phényl-dihydrorésorcine préparée selon Vorländer (1), donne un sel disodé dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Analyse. — 0gr,1000 subst. donne 0,0320 Na^2SO^4. — Trouvé : Na 0/0, 10.36; calculé pour $C^{25}H^{22}O^4Na^2$: 10.64.

Traité par l'iode en solution éthérée, il donne le spirane (VIII) qui, recristallisé dans l'alcool, se dépose à l'état de fines aiguilles blanches fondant à 218-219°.

Analyse. — 0gr1116 subst. donne 0,3175 CO^2 et 0,0586 H^2O; 0gr,0836 subst. donne 0,2388 CO^2 et 0,0440 H^2O. — Trouvé : C 0/0, 77.59 et 77.90, H 0/0, 5.75 et 5.84; calculé pour $C^{25}H^{22}O^4$: C 0/0, 77.72, H 0/0, 5.69.

Les homologues réagissent de même.

Comme ces substances présentent un intérêt spécial pour l'étude des propriétés et de la stabilité des spiranes que je poursuis depuis quelques années, je désire me réserver ce sujet pour quelque temps.

N° 16. — Méthode générale de préparation des dérivés substitués de l'indol;

par **M. A. VERLEY** et **Mlle J. BEDUWÉ.**

(2.12.1924.)

On ne connaît actuellement qu'une seule méthode régulière de formation des dérivés substitués de l'indol. Elle est due à Emil Fischer et consiste à provoquer vers 180° la décomposition de cer-

(1) VORLANDER, *Liebigs Annalen*, t. 309, p. 380.

taines phénylhydrazones, au moyen de catalyseurs appropriés tels que le chlorure de zinc, chlorure de cuivre, etc...

Cette curieuse réaction, où un atome d'azote dans la molécule s'éliminant sous forme d'ammoniaque, joue le rôle d'un déshydrogénant énergique, s'exprime par les équations suivantes :

S'il s'agit de la phénylhydrazone d'une aldéhyde, le propanai, par exemple, la réaction donne naissance :

(I) $$C_6H_4\text{-ArH-Ar=CH-CH}^2\text{-CH}^3 = C_6H_4\begin{matrix}\text{C(CH}^3)\text{—} \\ \text{ArH} \end{matrix}\!\!>\text{CH} + \text{ArH}^3$$

β-Méthyl-indol ou scatol

Si on a affaire à la phénylhydrazone d'un cétone, telle que la méthyléthylcétone, on obtient :

(II) $$C_6H_4\text{-ArH-Ar=C(CH}^3\text{)-CH}^2\text{-CH}^3 = C_6H_4\begin{matrix}\text{C(CH}^3)\text{=} \\ \text{ArH} \end{matrix}\!\!>\text{C-CH}^3 + \text{ArH}^3$$

α β-Diméthyl-indol ou méthylscatol

De l'examen des équations I et II on voit qu'on obtient nécessairement un dérivé substitué en α à partir des aldéhydes et un dérivé substitué en α et en β à partir des cétones, excepté dans quelques cas isolés (la propanone, par exemple, fournit l'α-méthyl-indol).

Dans une publication récente, dans le *Bulletin de la Société Chimique* (Verley, t. **35**, p. 1039-1924) l'un de nous a montré que l'amidure de sodium agissant comme déshydratant sur la formyl et l'acétyl-toluidine, donne naissance respectivement à l'indol et à l'α-méthyl-indol.

Cette réaction est générale et s'appliquant à tous les dérivés acylés de l'ortho-toluidine, permet de préparer aisément la série des indols α substitués, conformément à l'équation suivante.

$$C_6H_4\begin{matrix}\text{CH}^3 \\ \text{ArH-CO-R}\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\text{CH=} \\ \text{ArH}\end{matrix}\!\!>\text{C-R} + \text{H}^2\text{O}$$

Nous décrirons ici quelques-uns des homologues immédiatement supérieurs de l'α-méthyl-indol.

α-Éthyl-indol. — On prépare tout d'abord la propionyl-orthotoluidine, par une longue ébullilion au réfrigérant ascendant, de l'acide propionique et de l'ortho-toluidine.

La propionyl-toluidine cristallisée dans l'éther de pétrole fond à 89°,5. Conformément aux indications déjà fournies pour la préparation de l'α-méthyl-indol, nous avons fondu dans un vase de métal, 250 gr. de propionyl-ortho-toluidine et 650 gr. d'amidure de sodium. La réaction vive au début, par suite de la formation du dérivé sodé, se calme bientôt. On chauffe lentement pour arriver

jusqu'à la température de 250-260°, que l'on maintient pendant un quart d'heure, temps nécessaire pour que le dégagement d'ammoniaque soit à peu près tari. La masse reprise par l'eau est entraînée à la vapeur, fournit une masse pâteuse, qui, rectifiée dans le vide, se scinde en ortho-toluidine et en éthylindol, qui se prend en une bouillie de cristaux.

On obtient ainsi environ 150 grammes d'éthylindol brut qui, cristallisé deux fois dans l'éther de pétrole, se présente en belles aiguilles soyeuses, argentées, qui fondent à 43°. Eb_5 = 142-143°.

L'odeur rappelle celle du méthylindol, mais est plus fruitée.

α-Propyl-indol. — La matière première est ici la butyryl-ortho-toluidine, qui, préparée comme précédemment, se présente en aiguilles fondant à 75°.

Par fusion de 200 gr. de cet amide avec 500 gr. d'amidure de sodium, on obtient, en opérant comme précédemment, 96 gr. de propyl-indol, qui, cristallisé dans l'éther de pétrole, se présente en belles tables transparentes fondant à 34°. Eb_5 = 147-148°.

Odeur fruitée rappelant l'éthyl-indol.

Iso-butyl-indol. — La valéryl-ortho-toluidine qui sert de point de départ fond à 79°. 200 gr. de cette substance fondue avec 500 gr. d'amidure, ont fourni 110 gr. d'iso-butyl-indol, qui se présente en prismes brillants, fondant à 42°,5. Eb_5 = 149-150.

L'isobutylindol a une odeur plus fleurie que les précédentes.

Nous pensons que ces exemples suffisent pour conclure à la généralité de notre méthode. Désormais, pour obtenir un indol substitué en α avec le radical R. on partira de l'acide R-CO-OH et de l'ortho-toluidine et pour obtenir l'isomère substitué en β, on utilisera, selon la méthode de Fischer, l'aldéhyde $R\text{-}CH^2\text{-}COH$ et la phénylhydrazine.

Au point de vue organoleptique, il y a une différence considérable entre les deux séries de dérivés. Tandis que les dérivés β possèdent plus ou moins l'odeur si caractéristique et si désagréable du scatol, les dérivés α au contraire, ont une odeur beaucoup plus douce et d'autant plus aromatique que le poids moléculaire s'élève davantage.

(Travail fait au Laboratoire de recherche
des Etablissements Verley, à l'Ile Saint-Denis).

N° 17. — Contribution à l'étude des principes immédiats contenus dans les feuilles et l'épiderme des fruits du pommier; par MM. Gustave RIVIERE et Georges PICHARD.

(10.11.1924.)

La présence de la phlorizine dans les écorces de la tige et de la racine du pommier a été signalée depuis longtemps déjà, mais il ne semble pas que les auteurs des travaux faits sur ce glucoside se soient attachés, depuis Stas et de Konninck, à le rechercher dans les autres parties du végétal.

Estimant qu'il devait s'y trouver des éléments de réserve inressants à connaître, nous avons repris cette étude et examiné pticulièrement les feuilles et l'épiderme des fruits du pommier.

I. *Extraction.* — Afin de n'altérer aucun des éléments rechercet notamment de détruire les oxydases présentes nous avons trales feuilles fraîches par un excès d'alcool à 95°, d'abord à fropuis à l'ébullition dans un épuiseur métallique dérivé du Soxhl

Les solutions ont été distillées pour éliminer l'alcool. Celles 1er épuisement abandonnèrent un liquide aqueux dont une parsolide se sépara. Les solutions de 2e, 3e et 4e reprise donnèrent drésidus pâteux qui, avec les derniers traitements (5e et 6e), devinresolides.

Toutes ces différentes fractions furent épuisées par la benzine classées en 4 catégories.

A. 1° Solutions aqueuses débarrassées de tout ce que C^6H^6 peleur enlever.

B. 2° Parties solubles dans C^6H^6 à chaud, mais insolubles à ltempérature ordinaire.

C. 3° Parties restant en solution dans C^6H^6 à la températuordinaire.

D. 4° Parties insolubles dans C^6H^6.

(A). Les solutions aqueuses ont été traitées par la benzine danun appareil à circulation (1) que nous avons modifié légèremenpour pouvoir agir sur 15 litres de liquide chaque fois.

Le dissolvant qui s'est coloré A en vert et a abandonné dedépôts très colorés (B), après quoi l'éther a été utilisé dans le mêmappareil. 1 litre de ce dissolvant circulant pendant 1 mois a enlevune quantité importante de phlorizine, qui est cependant extrêmement peu soluble. La solution restante après défécation au sous actate de plomb nous a donné une nouvelle quantité de ce glucoside.

Nous en avons aussi extrait de la phlorétine, mais ne pouvonaffirmer que ce corps n'a pas été formé par hydrolyse de la phlorizine pendant le traitement des eaux de l'épuisement.

Les parties solides et pâteuses ont été traitées aussi par C^6H^6 à l'ébullition.

Nous avons séparé une masse à aspect gras d'un vert noirâtre dont nous continuons l'étude (C).

Il est resté une masse sèche facilement pulvérisable d'un vert intense que nous avons reconnu semblable à la partie qu'abandonne C^6H^6 par refroidissement. Nous avons donc réuni (B et D) et les avons traité à l'ébullition par l'alcool à 95 0/0 filtré à chaud sur le noir animal et obtenu ainsi par refroidissement un dépôt blanc et volumineux (E) qui fond entre 270 et 275° dès la 1re cristallisation.

L'alcool des deux premiers épuisements de B et D, après concentration, a donné, en outre, un autre corps facilement oxydable dont nous continuons l'étude.

Quant à l'épiderme des pommes, il a été desséché sous pression

(1) R. S. Bowmann, *The Analyst*, 1906, p. 135.

réduite (150 mm. Hg) dans un courant de CO^2 sec que nous avons fait passer ensuite dans des tubes de Vigreux enduits intérieurement de vaseline, après quoi il a été épuisé à chaud par CCl^4 pour le dépouiller de sa pellicule cireuse; le résidu lavé à l'eau bouillante ne nous a pas donné de phlorizine.

En ce qui concerne cette dernière partie de notre travail nous avons été devancés par M. C. E. Sando (1).

Celui-ci a, en effet, extrait des épidermes de pommes américaines (Ben Davis et Black Ben Davis) les mêmes produits que nous avait donné la variété française dite Reinette de Caux.

Nous avons trouvé le triacontane $C^{30}H^{62}$ fusible à 61°, l'heptacosanol $C^{27}H^{55}OH$ fusible à 81°, ainsi qu'un corps à point de fusion élevé (285°) qui répond à la formule $C^{30}H^{48}O^3$ et que Sando désigne sous le nom de malol. Ce corps très peu soluble dans CCl^4 cristallise pendant l'épuisement et flotte à la surface du dissolvant en lui donnant un aspect laiteux qui fait croire à la présence d'eau.

Nous avons obtenu, en outre, une petite quantité d'hydrocarbures saturés fondant aux environs de 30° et distillant entre 220 et 280° sous 12 mm. de Hg que nous n'avons pas séparés.

Le courant de CO^2 employé à la dessiccation a entraîné du géraniol que nous avons pu caractériser par sa diphényluréthane fusible à 82° (2).

II. Mais c'est surtout sur les dérivés du malol que nous désirons appeler l'attention dans cette note.

Parmi ces dérivés, Sando signale :

1° Un mono méthyl malol $C^{30}H^{47}O^3(CH^3)$ fusible à 171°;
2° Un mono acétyl malol $C^{30}H^{47}O^3(COCH^3)$ fusible à 279-281°;
3° Un acétyl méthyl malol $C^{30}H^{47}O^3(COCH^3)(CH^3)$ fusible à 243-244°;
4° Un di acétyl malol $C^{30}H^{46}O^3(COCH^3)^2$ fusible à 199-200°.
D'après nos recherches ces dénominations sont incorrectes.

Le malol est, en réalité, un acide alcool. Nous proposons de lui donner le nom d'acide maloloïque. Son dérivé que Sando décrit sous le nom de diacétylmalol n'est autre chose qu'un éther sel anhydride mixte :

$$C^{29}H^{46}\begin{cases} O\text{-}COCH^3 \\ CO\text{-}O\text{-}COCH^3 \end{cases}$$

En effet, ce corps fond à 199-200° en se décomposant, et se resolidifie pour fondre à nouveau vers 300°.

Cette décomposition est un dédoublement de l'anhydride mixte

(1) *Journ. biol. Ch.*, 1923, t. 56, p. 457. — *Bull. Soc. Ch.* (4) 1923, t. 34, p. 1904.

(2) La vaseline qui recouvrait les parois des tubes de Vigreux a été dissoute dans l'éther anhydre et traitée par le sodium sans excès, le géraniol sodé insoluble a été lavé par décantation, délayé dans l'éther et traité par le chlorure de diphénylurée, cette réaction nous a donné environ 0gr,250 du géranyl-diphényluréthane.

en deux anhydrides symétriques :

$$2\left[\begin{matrix} CH^3CO^2C^{29}H^{46}CO \\ \qquad\qquad >O \\ (I) \quad CH^3CO \end{matrix}\right] = (CH^3CO)^2O + \underset{(III)}{(CH^3CO^2C^{29}H^{46}CO)^2O}$$

A la presslon ordinaire, cette réaction se fait dès 190° et il possible de recueillir de l'anhydride acétlque jusqu'à 220-2 sous pression réduite, elle est terminée à 150° (H = 20 mm.). Tou fois nous n'avons jamais pu recueillir plus de 75 0/0 de la quan théorique de $(CH^3CO)^2O$ indiquée par l'équation ci-dessus.

Sando indique qu'en chauffant à l'ébullition pendant 3 à 4 heu son di acétyl malol on obtient le mono acétyl malol.

Nous avons obtenu ce même dérivé par deux réactions dil rentes :

1° En hydratant le résidu de la décomposition par la chaleur prétendu diacétyl malol par l'eau à l'ébullition en présence d'alc (destiné à assurer le contact) :

$$\underset{(III)}{(CH^3CO^2C^{29}H^{46}CO)^2O} + H^2O = 2\underset{(II)}{(CH^3CO^2C^{29}H^{46}COOH)}$$

2° En employant la méthode de Sando :

$$\begin{matrix} CH^3CO^2C^{29}H^{46}CO \\ \qquad\qquad >O \\ (I) \quad CH^3CO \end{matrix} + H^2O = CH^3CO^2H + \underset{(II)}{CH^3CO^2C^{29}H^{46}COOH}$$

Dans les deux cas le produit est identique et fond entre 2 et 281°.

C'est la mono acétine de l'acide maloloïque.

Ces formules sont vériliées par les faits suivants :

Le dérivé I exige par sa saponification et sa saturation complèt 3 molécules d'alcali.

$$\begin{matrix} CH^3CO^2C^{29}H^{46}CO \\ \qquad\qquad >O \\ CH^3CO \end{matrix} + 3NaOH = 2.CH^3CO^2Na + C^{29}H^{46}\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COONa \end{matrix}$$

NaOH trouvé	22.10 0/0 en moyenne
Calculé	22.20 0/0

Le composé II qui est en somme l'acétine du malol exige 2 molé cules d'alcali :

$$CH^3CO^2C^{29}H^{46}CO^2H + 2NaOH = CH^3CO^2Na + C^{29}H^{46}\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CO^2Na \end{matrix}$$

qu'il ait été obtenu par hydratation de l'éther anhydride I ou pa celle de son produit de décomposition par la chaleur III (qui est l'anhydride symétrique de la mono acétine malaloïque).

Soude 0/0 : trouvé 16.0; calculé 16.1.

L'acide maloloïque est du reste un acide bien défini, il peut se titrer exactement en solution alcoolique bouillante en présence de phtaléine comme indicateur.

$$C^{29}H^{46}\left\langle\begin{array}{l}OH\\COOH\end{array}\right. + NaOH = C^{29}H^{46}\left\langle\begin{array}{l}OH\\COONa\end{array}\right.$$

Calculé 0 0.................. 8.77
Trouvé 0/0.................. 8.71 et 8.73

De plus, si l'on traite l'acide maloloïque par un carbonate alcalin ou alcalino terreux anhydre en présence d'alcool à l'ébullition, on déplace CO^2 et il se forme le sel correspondant au carbonate employé; il suffit de filtrer chaud pour éliminer l'excès de carbonate et d'évaporer l'alcool à l'abri de l'acide carbonique pour obtenir le sel pur.

Nous avons préparé ainsi le sel de potasse et nous y avons dosé le métal à l'état de chloroplatinate :

Trouvé 48.80 0/0 de $PtCl^4 2KCl$ pour $C^{29}H^{46}\left\langle\begin{array}{l}OH\\COOK\end{array}\right.$ calculé 48.7

Le sel de baryum qui nous a donné 22.2 0/0 de SO^4Ba alors que $\left(C^{29}H^{46}<\begin{array}{l}OH\\COO\end{array}\right)^2Ba$ en fournit 22.3.

Les autres sels alcalins et alcalino terreux s'obtiennent de même.

Nous n'avons pu préparer à l'état de pureté les sels de plomb, de cuivre et d'argent, à cause de leur très faible solubilité; ils enrobent le carbonate à mesure de leur formation.

Inversement, ces sels peuvent être décomposés par un courant de CO^2, à la température ordinaire, ce qui montre qu'il doit y avoir entre ces deux corps un état d'équilibre susceptible de favoriser la migration de l'acide maloloïque, sous la pression ordinaire, à travers les tissus vivants. Légèrement soluble à l'état de sel alcalin, l'acide maloloïque pourrait ainsi parvenir jusqu'à la surface du fruit où il serait insolubilisé, par déplacement sous l'action de l'acide carbonique ou de l'acide malique.

L'action des iodures alcooliques sur l'acide maloloïque et sur son acétine en présence d'éthylate de sodium a donné, à Saudo, des éthers sels de la fonction acide.

Nous les avons obtenu en partant des sels alcalins et alcalino-terreux selon l'équation :

$$C^{29}H^{46}\left\langle\begin{array}{l}OH\\COOK\end{array}\right. + CH^3I = KI + C^{29}H^{46}\left\langle\begin{array}{l}OH\\COOCH^3\end{array}\right.$$

$$C^{29}H^{46}\left\langle\begin{array}{l}OCOCH^3\\COOK\end{array}\right. + CH^3I = KI + C^{29}H^{46}\left\langle\begin{array}{l}OCOCH^3\\COOCH^3\end{array}\right.$$

Cet ensemble de réactions nous permet de penser que le nom d'acide maloloïque convient mieux à ce corps.

Le monoacétylmalol de Saudo est sa monoacétine et le dérivé improprement appelé par le même auteur diacétylmalol est l'acétine de l'anhydride mixte formé par l'acide maloloïque et l'acide acétique.

Nous devons ajouter que nous avons extrait des feuilles du pommier la plus grande partie de l'acide maloloïque qui a servi à nos recherches.

C'est lui qui forme la plus grande partie des fractions insoluble (D) et peu soluble (B) dans la benzine, ces fractions le donnent assez facilement blanc (E). Mais il faut plusieurs recristallisations pour amener son point de fusion à 285°.

De plus, quand on le précipite par HCl des solutions de ses sels alcalins, il retient énergiquement de petites quantités de chlorure que l'on ne peut séparer qu'eu le dissolvant dans un alcool anhydre (éthylique, butylique ou amylique).

Nous pensons que le radical de cette molécule se rattache aux stérols; ce serait le premier corps de cette famille pourvu d'une fonction acide.

III. La partie de notre travail qui touche à l'étude des feuilles de pommier est en cours d'exécution, disons seulement, pour prendre date, que nous avons pu extraire de ces feuilles fraîches :

1° 1 à 1,5 0/0 de phlorizine (la quantité varie avec l'époque de la récolte);

2° De la phlorétine;

3° Environ 2.5 0/0 de matières grasses qui sont à l'étude et contiennent des hydrocarbures saturés parmi leurs composants;

4° Un produit très oxydable encore non identifié;

5° Environ 1 pour cent du *même acide maloloïque* qui *se trouve dans l'épiderme des fruits*.

Le mélange d'acide maloloïque extrait des feuilles (P. F. 285° avec celui extrait de l'épiderme des fruits (P. F. 284°) fond à 284°.

Remarquons, en passant, que la phlorizine qui est insoluble dans l'eau a la température ordinaire, se rencontre en dissolution dans la feuille du pommier.

Nous pensons retrouver dans la feuille, organe d'élaboration, tous les corps solubles qui ont été rencontrés dans l'épiderme du fruit ainsi que dans les autres parties du végétal.

(Station agronomique de Seine-et-Oise, à Versailles.)

LA THÉORIE
DU CARBONE ASYMÉTRIQUE

Conférence faite devant la Société chimique de France,
le 22 décembre 1924,
à l'occasion du Cinquantenaire de cette théorie,

Par M. Marcel DELÉPINE,
Professeur à la Faculté de Pharmacie.

Monsieur le Président,
Mesdames,
Messieurs,

Il y a quelques semaines, une cérémonie semblable à celle-ci se déroulait au Sénat de l'Université d'Amsterdam, pour célébrer le cinquantenaire de la théorie du carbone asymétrique, dont nous devons les énoncés à Le Bel et à Van't Hoff. Cette théorie a donné naissance à toute une branche de la chimie appelée d'abord « chimie dans l'espace » et que, suivant une expression proposée en 1888, par Victor Meyer (97) et depuis adoptée, on désigne sous le nom de stéréochimie.

Comment se fait-il qu'une théorie qui n'a guère franchi le domaine purement spéculatif puisse rassembler tant d'enthousiasme ? C'est que très accessible, elle s'est incorporée à l'enseignement et à la pratique de la chimie; c'est qu'elle a été un instrument remar-

Nota. — On trouvera à la fin de cette conférence quelques indications bibliographiques de conférences, revues ou livres relatifs à la stéréochimie, numérotées à la suite de celles que l'on rencontrera au bas des pages. Ces dernières ne constituent qu'une infime partie de la bibliographie des ouvrages de stéréochimie, bibliographie qui compte des milliers de références ; elles visent ordinairement un cas tout particulier que l'on pourra contrôler à l'endroit indiqué.

Je me suis efforcé, sans m'illusionner sur une exactitude absolue, de rappeler les travaux qui, dans chaque ordre d'idée, m'ont semblé être les premiers, ou de renvoyer le lecteur à des articles où il trouvera des renseignements détaillés.

Les conférences et revues sont toutes à lire pour quiconque s'intéresse aux progrès successifs de la stéréochimie.

quable de progrès dans notre connaissance de la structure des molécules.

La dissymétrie moléculaire, qui constitue l'un des chapitres les plus importants de la stéréochimie, a déjà fait l'objet, ici même, de neuf conférences (80 à 87).

Quand vous saurez que les conférenciers furent successivement Pasteur en 1860, en 1883, Le Bel et Guye en 1891 et 1892, Werner en 1912, Sir William Pope en 1919, Bertrand en 1922, et Jaeger en 1923, vous jugerez de mon embarras à la pensée de venir encore solliciter votre attention sur le même sujet. Mais il était si légitime de ne point laisser inaperçu le cinquantenaire que nous fêtons, que je me promis de surmonter mon appréhension; je ne puis que remercier bien vivement le Conseil de la Société chimique du grand honneur qui m'échoit aujourd'hui.

J'aurai le regret de ne pouvoir entrer dans des détails minutieux et savants, que vous retrouverez d'ailleurs dans les conférences de mes prédécesseurs.

J'ai pensé qu'il était d'abord obligatoire, en un jour de commémoration, de rappeler fidèlement l'exposé de la théorie, de dire quelques mots des circonstances qui en ont précédé l'éclosion et qu'il serait enfin logique d'en suivre les principales évolutions.

Une fois de plus, nous verrons que les faits scientifiques accumulés à un certain degré appellent de nouvelles conceptions : si celles-ci sont, parfois, pour ainsi dire ambiantes, il n'est cependant donné qu'à de rares génies de les formuler. C'est le rythme fréquent des découvertes scientifiques.

La théorie de la constitution des combinaisons organiques dans l'espace a été exposée d'une part, en septembre 1874, par Van't Hoff dans une brochure publiée en hollandais, à Utrecht (1), puis dans les Archives néerlandaises (2), cette fois en français; d'autre part, presque en même temps, et indépendamment, par Le Bel dans le *Bulletin* du 5 novembre 1874 de la Société chimique de France (3).

Van't Hoff ayant eu connaissance du mémoire de Le Bel reproduisit à fort peu de chose près, dans le *Bulletin de la Société chimique* de 1875 (4), son mémoire français des *Archives néerlandaises*. De sorte que notre *Bulletin* contient ces deux publications fondamentales dans l'histoire de la chimie.

Les mémoires de Van't Hoff étaient intitulés : *Sur les formules de structure dans l'espace*; celui de Le Bel : *Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions.*

Les raisonnements des deux savants, tout en n'étant pas les

(1) J. H. Van't Hoff. Voorstell tot uitbreiding der structuurformules in de ruimte. Utrecht, J. Greven, 1874.

(2) Van't Hoff. Sur les formules de structure dans l'espace. *Arch. néerland.*, 1874, t. 9, p. 445.

(3) J. A. Le Bel. Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions. *Bull. Soc. chim.* [2], 1874, t. 22, p. 337.

(4) Van't Hoff. Sur les formules de structure dans l'espace. *Bull. Soc. chim.* [2], 1875, t. 23, p. 295.

[...]rmes conduisent à quelques fins immédiates identiques, dont la [pr]incipale est la notion du carbone asymétrique ; mais dans chacun [d]e leurs mémoires, d'autres considérations importantes sont mises [e]n lumière.

Examinons d'abord le mémoire de Van't Hoff.

« On admet de plus en plus, dit le savant hollandais, que les formules de constitution généralement adoptées sont incapables d'expliquer certains cas d'isomérie ; or, cela tient peut-être à ce qu'on ne s'est pas prononcé nettement au sujet de la situation réelle des atomes. »

« Si l'on admet que les atomes sont couchés dans un plan..., et qu'on applique cette hypothèse aux dérivés du méthane, obtenus en remplaçant successivement les différents atomes d'hydrogène par des groupes univalents R_1, R_2, etc., on arrive au nombre suivant d'isomères :

« Un pour CH^3R et pour CHR_1^3 ;

« Deux pour $CH^2R_1^2$ (*fig.* I et II), pour $CH^2R_1R_2$ et pour $CHR_1^2R_2$;

Trois pour $CHR_1R_2R_3$ et pour $CR_1R_2R_3R_4$ (*fig.* III, IV et V), nombre évidemment de beaucoup supérieur à celui qu'on connaît ».

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1
H-C-H	H-C-R_1	R_4-C-R_2	R_4-C-R_3	R_3-C-R_2
R_1	H	R_3	R_2	R_4

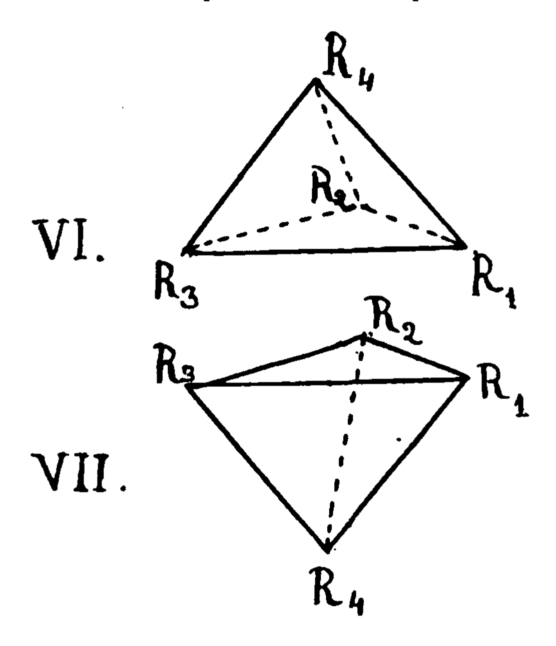
La théorie est, au contraire, mise d'accord avec les faits par l'adoption d'une hypothèse, consistant à se figurer les affinités de l'atome de carbone dirigées vers les sommets d'un tétraèdre dont cet atome lui-même occuperait le centre. Le nombre d'isomères se réduit alors simplement à :

Un pour CH^3R_1, $CH^2R_1^2$, $CH^2R_1R_2$, CHR^3 et $CHR_1^2R_2$; mais deux pour $CHR_1R_2R_3$ ou d'une manière plus générale pour $CR_1R_2R_3R_4$. En effet, si l'on se suppose placé dans la ligne R_1R_3 (*fig.* VI et VII), la tête en R_1 regardant vers la ligne R_2R_4, R_2 peut se trouver à droite (*fig.* VI) ou à gauche (*fig.* VII) de l'observateur ;

En d'autres termes : *Dans le cas où les quatre affinités d'un atome de carbone sont saturées par quatre groupes univalents différents entre eux, on peut obtenir deux, et seulement deux tétraèdres différents, lesquels sont l'image spéculaire l'un de l'autre et ne peuvent jamais se recouvrir par la pensée ; c'est-à-dire, qu'on a affaire à deux formules isomères de structure dans l'espace* »...

« Soumettant ce premier résultat de l'hypothèse au contrôle » continue Van't Hoff, « je crois être effectivement parvenu à établir que des combinaisons qui possèdent un pareil atome de carbone (à savoir, un atome uni à quatre groupes univalents différents entre eux, ce que nous appellerons dorénavant un atome asymétrique) présentent des anomalies sous le rapport de l'isomérie et d'autres caractères, anomalies qui ne sont pas impliquées dans les formules de constitution admises jusqu'ici ».

Se reportant alors aux formules de diverses combinaisons organiques connues, Vau't Hoff établit que : « I. *Toute combinaison carbonée qui, en solution, imprime une déviation au plan de polarisation, possède un atome de carbone asymétrique.* II. *Les dérivés de combinaisons optiquement actives perdent le pouvoir rotatoire lorsque l'asymétrie de tous les atomes de carbone disparaît; dans le cas contraire, ils ne le perdent souvent pas.* »



A cette date de 1874, on pouvait déjà vérifier remarquablement ces deux propositions, mais on pouvait aussi établir une liste de combinaisons connues dont la formule comportait un atome de carbone asymétrique et, cependant, n'agissaient pas sur la lumière polarisée. Van't Hoff en attribua la cause à ce qu'elles pouvaient être constituées par des mélanges inactifs de droite et de gauche ou à une étude incomplète; mais, selon lui, la théorie était assez sûre pour orienter les investigations.

C'est ainsi qu'on pouvait affirmer que l'alcool monovalent actif le plus simple serait :

$$CH^3\text{-}\mathbf{CH}(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

l'alcool bivalent actif, le plus simple :

$$CH^3\text{-}\mathbf{CH}(OH)\text{-}CH^2\text{-}OH, \quad \text{etc.}$$

Van't Hoff prévoyait même que CHClBrI se laisserait probablement scinder en deux isomères agissant sur la lumière polarisée.

« Il en résulte », ajoute-t-il, « que le nombre des combinaisons isomères sera double toutes les fois qu'il y aura un atome de carbone asymétrique et augmentera progressivement, s'il y a plusieurs de ces atomes. »

Dans le mémoire des Archives néerlandaises, cette augmentation ne fut pas précisée ; dans celui de la Société chimique (4), Van't Hoff ajouta que l'extension de l'hypothèse conduisait à quatre isomères dans le cas de l'existence de deux carbones asymétriques ; mais que toutefois une remarque s'imposait relativement à l'activité des 4 isomères représentés par :

$$\begin{array}{c} C(R_1R_2R_3) \\ | \\ C(R_1R_2R_3) \end{array}$$

L'activité que chacun des carbones asymétriques donne à la combinaison sera égale ou opposée, par exemple $+a$ et $-a$; or, l'activité des quatre isomères sera représentée par :

(I) $-a+a$ (II) $+a-a$ (III) $-a+a$ (IV) $-a-a$

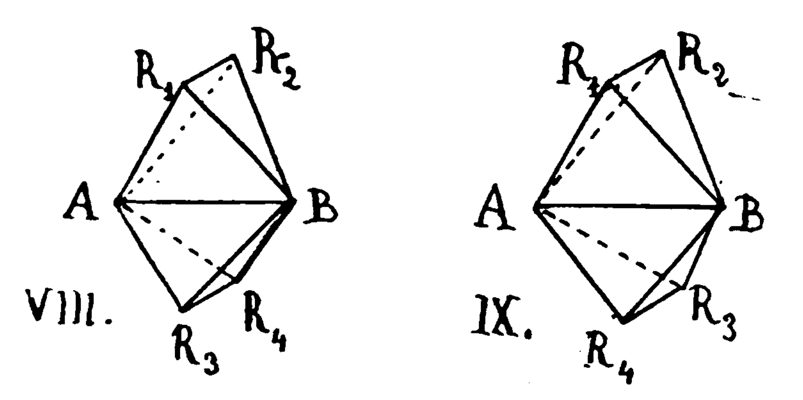
donc deux isomères actifs $2a$ et $-2a$ et deux isomères inactifs (*). L'inactivité de l'érythrite et d'un des acides tartriques peut s'expliquer de cette manière ».

Nous verrons comment Le Bel avait envisagé ces cas particuliers.

Après avoir dans une première partie ainsi démontré que la considération des structures dans l'espace résout les cas d'isomérie optique, Van't Hoff passe à une seconde partie, relative à la représentation des combinaisons à carbone doublement lié.

Dans le cas d'une liaison double, l'image consiste en deux tétraèdres qui se touchent par une arête (*fig.* VIII) ; A et B représentent les liaisons des deux atomes de carbone ; R_1, R_2, R_3 et R_4, les groupes univalents par lesquels sont saturées les autres affinités, restées libres, de ces atomes de carbone.

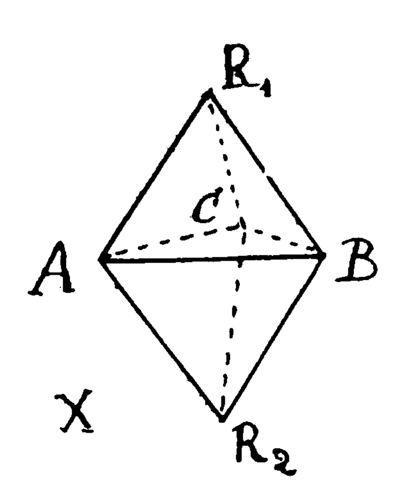
Si R_1, R_2, R_3 et R_4 sont les mêmes groupes, on ne peut construire par la pensée qu'une figure unique et il est de même lorsqu'il y a seulement identité entre R_1 et R_2 ou entre R_3 et R_4 ; *mais si à la fois, R_1 diffère de R_2 et R_3 de R_4 — ce qui n'empêche d'ailleurs pas que R_1 et R_3, R_2 et R_4 puissent être égaux — deux solides se laissent construire, représentés par les* fig. *VIII et IX, et dont la différence tient à la situation relative des groupes R_1 et R_2 par*



(*) On sait qu'ils n'en font qu'un.

« *rapport à R_3 et R_4: la dissemblance de ces figures dont le nombre* « *se réduit à deux, annonce un cas d'isomérie qui n'est pas impliqué* » *dans le mode ordinaire de représentation.* » Et l'auteur de citer des faits à l'appui de sa proposition et même d'expliquer sur le champ des cas d'isomérie fort embarrassants jusque-là.

Dans une troisième partie, Vant'Hoff propose de représenter les liaisons triples « par deux tétraèdres coïncidant par trois de leurs « sommets, c'est-à-dire par une de leurs faces (*fig.* X); ABC est « la liaison triple, R_1 et R_2 sont les groupes univalents par lesquels



« sont satisfaites les deux affinités restantes du carbone. La nou- « velle hypothèse ne conduit ici à aucune discordance avec les vues « généralement adoptées ».

Van't Hoff termine enfin en constatant que ses idées sur l'arrangement asymétrique des groupes d'atomes dans la molécule active se rattachent à celles de Rammelsberg sur les cristaux actifs. Rammelsberg, étendant les observations de Herschel et de Pasteur soutenait que la propriété d'agir à l'état solide sur le plan de polarisation coïncidait avec l'apparition de deux formes cristallines images spéculaires l'une de l'autre. « Il est évident, continue-t-il « que l'on a affaire ici à une position relative des molécules dans « le cristal actif, tout à fait analogue à celle des groupes atomiques « dans la molécule active, d'après ma conception, position relative « qui entraîne l'absence d'un plan de symétrie dans les cristaux « actifs énumérés par M. Rammelsberg et dans les tétraèdres « représentant selon moi les molécules douées de pouvoir rota- « toire. »

Le Bel est parti de considérations légèrement différentes de celles de Van't Hoff. Elles n'ont pas été accompagnées de figures, sont plus abstraites, mais plus générales. Comme l'indique le titre de son mémoire, Le Bel se proposait de trouver des règles pour la prévision du pouvoir rotatoire.

Ayant égard à la corrélation nécessaire qui existe entre le pouvoir rotatoire et la dissymétrie des molécules, il a cherché comment une molécule MA^4 constituée par un radical simple ou complexe M

combiné à quatre atomes ou radicaux univalents peut devenir dissymétrique.

Pour cela, il faut que trois des substitutions à A soient différentes entre elles et non identiques à M. « En effet, l'ensemble des radi« caux R, R', R'' et A assimilés à des points matériels, différents « entre eux, forme par lui-même un édifice non superposable à son « image et le résidu M ne saurait rétablir la symétrie. Donc, en « général, si un corps dérive du type primitif MA^4 par la substitu« tion à A de trois atomes ou radicaux distincts, sa molécule sera « dissymétrique et il aura le pouvoir rotatoire. »

« Il y a deux cas d'exception bien distincts : 1° si la molécule « type possède un plan de symétrie renfermant les quatre atomes A, « la substitution de ceux-ci par des radicaux (que nous devons « considérer comme non orientés) ne pourra aucunement altérer la « symétrie par rapport à ce plan, et alors toute la série sera inac« tive; 2° le dernier radical substitué à A peut être composé des « mêmes atomes que tout le reste du groupement dans lequel il « entre et l'effet de ces deux groupes égaux sur la lumière polarisée « peut se compenser ou s'ajouter : si cette compensation a lieu, le « corps sera inactif; or, il se peut que cette disposition se présente « dans un dérivé d'un corps actif et dissymétrique d'une constitu« tion très peu différente, nous verrons dans la suite un cas très « remarquable où ce fait se présente. »

Dans ce deuxième cas d'exception, Le Bel avait en vue les acides tartriques et l'érythrite; nous trouvons ici sous une autre forme l'exception introduite par Van't Hoff dans son mémoire de la Société chimique.

Du premier cas, Le Bel ne donne pas d'exemple; nous savons aujourd'hui qu'il serait applicable aux combinaisons du platine bivalent $[PtABCD]X^2$, $[PtA^2X^2]$, etc. (5). Il est également permis, en assimilant les deux atomes de carbone $C = C$ des composés éthyléniques au radical complexe M, de rattacher ces composés à la structure générale MA^4 envisagée par Le Bel; on sait que dans ce cas, il n'y a pas de dissymétrie. Le Bel a montré, par la suite, que les composés éthyléniques pouvaient être considérés comme ayant leurs quatre radicaux aux angles d'un rectangle (6).

Au premier principe général précédent, Le Bel en ajoute un second que voici :

« Si, dans le type fondamental, on ne substitue que deux radicaux « R et R', il pourra y avoir symétrie ou dissymétrie, suivant la « constitution de la molécule type MA^4. Si cette molécule avait « primitivement un plan de symétrie passant par les deux atomes A « qui ont été remplacés par R et R', ce plan restera un plan de « symétrie après la substitution; le corps obtenu sera donc inactif. « Les connaissances que nous avons sur la constitution de certains « types simples nous permettent donc d'affirmer que certains corps « qui en dérivent par deux substitutions sont inactifs. »

« En particulier, s'il arrive que non seulement une seule substi-

(5) A. Werner, *Zeit. f. anorg. Ch.*, 1893, t. 3, p. 310.
(6) Le Bel, *Bull. Soc. chim.* [2], 1882, t. 37, p. 300.

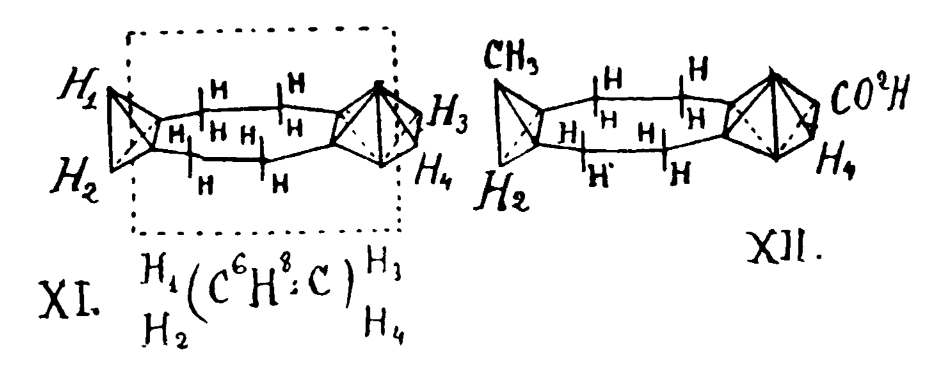
« tution ne fournisse qu'un seul dérivé, mais encore que deux ou « trois substitutions ne fournissent qu'un seul et même isomère « chimique, nous sommes obligés d'admettre que les quatre « atomes A occupent les sommets d'un tétraèdre régulier dont les « plans de symétrie seront identiques à ceux de la molécule totale « MA^4; dans ce cas, aucun corps bisubstitué ne possédera le pou- « voir rotatoire ».

Je pense devoir ici ouvrir une parenthèse pour montrer combien les cas envisagés par Le Bel sont plus amples que ceux de Van't Hoff. Nous avons déjà vu que Le Bel, dans son premier principe, ne considérait pas nécessairement les quatre substituants répartis dans les trois dimensions de l'espace, ce dont l'existence des dérivés du platine bivalent a démontré la justesse (5), car ces dérivés n'ont pas le pouvoir rotatoire; par contre, les complexes $[PtA^2B^2]X^2$, existent sous deux formes planes non dissymétriques :

$$\left[\begin{array}{c} A \\ | \\ A-Pt-B \\ | \\ B \end{array}\right]X^2 \quad \text{et} \quad \left[\begin{array}{c} A \\ | \\ B-Pt-B \\ | \\ A \end{array}\right]X^2$$

alors que la non-existence de deux semblables formes parmi les combinaisons carbonées joue un rôle fondamental dans les raisonnements de Van't Hoff.

D'après le second principe, Le Bel regarde, au contraire, comme possible que MA^2B^2 puisse exister sous forme dissymétrique, pourvu que le radical M remplisse certaines conditions. Si l'on



XI. XII.

pousse à l'extrême ces déductions, il se trouve que les composés alléniques, ou mieux l'acide méthylcyclohexylidène-acétique $C^6H^9(CH^3)=CH-CO^2H$, rentrent dans le cadre prévu. Si, dans la formule du cyclohexylidène-méthane $C^6H^{10}=CH^2$, nous considérons le groupement $(C^6H^8:C)$ comme uni à 4H, nous avons une formule du type MH^4 (*fig.* XI); l'acide cyclohexylidène-acétique en dérive par remplacement de deux des hydrogènes marqués en italique, par exemple H_1 et H_3 (*fig.* XII). Dans la molécule primitive, nous avons deux plans de symétrie : un, perpendiculaire au plan de l'anneau; l'autre, passant par tous les atomes de carbone; si nous substituons

deux hydrogènes dans un seul plan, par exemple à la fois H_1 et H_2 ou H_3 et H_4, nous restons dans les séries inactives par nature, comme l'indique Le Bel; mais, si nous procédons à une substitution vis-à-vis d'un hydrogène du groupe $H_1 H_3$ et d'un autre du groupe $H_3 H_4$, nous créons une molécule dissymétrique qui possède son image spéculaire non superposable. Le cas de l'acide cyclohexylidène-acétique qui a soulevé de si intéressantes discussions était donc prévu, bien que non explicité, dans les propositions émises par Le Bel; celui des spiranes substitués sur les atomes médians de chaînes à nombre pair d'atomes de carbone s'y rattacherait également, etc. De telles généralisations ne doivent pas surprendre, puisqu'elles découlent des propriétés géométriques.

Mais revenons au mémoire même. Le Bel passe ensuite aux applications aux corps saturés de la série grasse.

« Tous les corps gras saturés dérivent du gaz des marais ou « formène CH^4, par la substitution à l'hydrogène de radicaux « divers. Pourvu que les quatre atomes ne soient pas dans un « même plan, ce qui ressort de l'existence même de dérivés tri- « substitués actifs, nous pouvons appliquer le premier principe « général et affirmer que la substitution de trois radicaux fournira « des corps actifs. Ainsi, si dans la formule développée d'une « substance nous trouvons un carbone combiné à trois radicaux « monoatomiques différents entre eux et différents de l'hydrogène, « nous devrons rencontrer un corps actif. »

« De plus, comme le formène ne fournit jamais qu'un seul dérivé « par deux et par trois substitutions, nous pouvons appliquer à « ses dérivés par deux substitutions le second principe, en général, « et affirmer que ceux-ci ne renferment point de corps actif; ainsi, « si dans une formule développée nous voyons un carbone combiné « à deux atomes d'hydrogène ou à deux radicaux identiques, ce « corps ne doit pas présenter le pouvoir rotatoire. »

Ensuite Le Bel, comme Van't Hoff, passe en revue les divers groupes de corps actifs de la série grasse, groupes lactique, malique, tartrique, amylique, groupe des sucres et y rencontre naturellement la confirmation éclatante de sa théorie. Dans son mémoire, l'appellation commode de carbone asymétrique n'est pas énoncée. Voici des formules qu'il emploie :

```
        H
        |
CH3-C-CO-OH
        |
       OH
```

Acide lactique.

```
┌            H  ┐   H
│            |  │   |
│ CO-OH-C——     │ —C-CO-OH
│            |  │   |
└           OH  ┘  OH
```

Acide tartrique.

Dans la dernière formule, l'identité de composition des deux moitiés de l'acide tartrique ressort nettement; cet acide constitue, par conséquent, un des cas d'exception résultant de l'identité chimique du 4° radical substitué avec l'ensemble de la partie de molécule à laquelle il s'adjoint.

Pour les corps gras à deux valences libres, la combinaison type est l'éthylène. Les connaissances relatives à des éthylènes tri-

substitués en ce qui concerne le pouvoir rotatoire ne permettaient pas, suivant Le Bel, de trancher la question de savoir si les quatre hydrogènes sont dans un même plan, mais l'auteur suggère des expériences pour en décider. (Il est revenu sur ce point dans un travail ultérieur) (6).

Le Bel a aussi envisagé la série aromatique, mais les constitutions assignées à cette époque étaient encore trop incertaines pour permettre des déductions utiles; toutefois, il suggérait qu'on devait tenter le dédoublement des composés bi et trisubstitués, car il était possible qu'ils existassent sous les deux formes optiquement inverses. Il tenta d'ailleurs lui-même, en 1882, de semblables dédoublements; les substances examinées résistèrent aux essais (7).

La plupart des composés aromatiques auxquels pensait Le Bel étant artificiels, il ajouta cette remarque importante qu'ils ne pouvaient être que des racémiques et il développa à ce sujet le raisonnement suivant :

« Lorsqu'un phénomène quelconque peut se passer de deux « manières seulement, et qu'il n'y a aucune raison pour que le pre- « mier mode se produise de préférence au second, si le phénomène « a eu lieu un nombre *m* de fois suivant la première manière, et « *m'* fois suivant la seconde, le rapport $m : m'$ tend vers l'unité, « quand $m + m'$ croît au delà de toute limite.

« De même si d'un corps symétrique on a fait par des *substitu- « tions* un corps dissymétrique, la dissymétrie a été introduite par « une des substitutions qui ont eu lieu; considérons celle-ci en « particulier. Le radical ou l'atome dont la substitution a intro- « duit la dissymétrie avait auparavant un homologue qui lui était « symétrique par rapport à un point ou à un plan de symétrie; ces « radicaux se trouvant dans des conditions dynamiques et géomé- « triques semblables, si *m* et *m'* représentent le nombre de fois que « chacun d'eux est substitué, $m' : m$ doit tendre vers l'unité à mesure « que le nombre de ces substitutions croît au delà de toute limite « mesurable. Or, si la substitution d'un de ces radicaux homo- « logues produit le corps dextrogyre, l'autre donnera le corps « lévogyre, tous deux seront par conséquent en proportions égales.

« Il en est de même pour les corps dissymétriques formés par « addition; en effet le corps qui en s'ajoutant à une molécule « symétrique en détruit la symétrie pourrait occuper une place « identique située de l'autre côté du point ou du plan de symétrie; « le raisonnement précédent s'applique également à ce cas.

« Il n'en est pas nécessairement de même pour les composés « dissymétriques formés en présence de corps actifs eux-mêmes, « ou traversés par de la lumière polarisée circulairement, ou enfin « soumis à une cause quelconque qui favorise la formation d'un « des deux isomères dissymétriques. Ces conditions sont excep- « tionuelles, et en général dans les corps faits par synthèse, ceux « qui sont actifs ont dû échapper aux recherches du chimiste, s'il « n'a pas essayé de séparer les isomères produits ensemble et dont

(7) LE BEL. *Bull. Soc. Chim.* (2), 1882, t. 38, p. 98.; *Ibid.* (3), 1890, t. 4, p. 786.

« l'effet sur la lumière polarisée se neutralise. Nous possédons un « exemple frappant de ce fait dans l'acide tartrique. En effet, l'on « n'a jamais obtenu par synthèse directement l'acide droit ou « l'acide gauche, mais toujours l'acide inactif ou l'acide racémique « qui est une combinaison à parties égales des acides droit et « gauche. »

Tels sont les deux mémoires fondamentaux qui sont devenus la base de la stéréochimie moderne.

Nous allons dire quelques mots des précurseurs: parmi ceux-ci, le nom de Pasteur, si vénéré à tant d'égards, brille d'un éclat incomparable, mais les découvertes de Pasteur s'appuient à leur tour sur des œuvres antérieures qu'il n'est pas permis de négliger.

C'est Biot qui découvrit, en 1815, l'existence du pouvoir rotatoire dans certains produits organiques naturels, sucre, gomme, dextrine, camphre, essence de térébenthine (8): il s'était préparé à cette découverte, en quelque sorte, par ses propres travaux sur les lois physiques de la polarisation rotatoire du quartz, grandeur, dispersion, existence de deux espèces de quartz de rotations exactement inverses, etc. La polarisation rotatoire elle-même avait été découverte en 1811, par Arago, peu après que Malus eut établi les propriétés fondamentales de la lumière polarisée; les observations antérieures, fort intéressantes à plus d'un titre, de Bartholin, de Huyghens, de Newton, de Brewster en furent les préliminaires.

La corrélation entre le sens de la rotation des quartz et certaines facettes aperçues par Haüy, appelées par lui plagièdres, fut établie par John Herschel, en 1820.

La polarisation rotatoire des substances organiques fut, dès l'origine, reconnue par Biot comme une action propre aux dernières particules, dépendante de la constitution, s'exerçant aussi bien sur des liquides comme l'essence de térébenthine, que sur des solides dissous comme le sucre. Biot entreprit même de la constater sur les vapeurs organiques; il choisit l'essence de térébenthine vaporisée dans un tube de 15 mètres de long, mais l'appareil fit explosion, causant un incendie, au moment même où, après avoir observé l'existence du pouvoir rotatoire de la vapeur, il s'apprêtait à en déterminer le signe et la grandeur (*).

Toutefois, l'expérience avait été assez concluante pour que Biot en tirât la conséquence importante que le *pouvoir rotatoire de certaines substances est une faculté individuelle de leurs particules;* faculté qu'elles ne peuvent perdre que lorsqu'elles cessent d'être elles-mêmes par leur décomposition.

Il faut croire que cette faculté est tenace en certains cas, puisqu'il

(8) J.-B. BIOT. *Ann. Chim. Phys.* (2), 1817, t. 4, p. 90; 1818, t. 9, p. 372; 1819, t. 10, p. 63. *Mémoires de l'Institut* (2) année 1817, t. 2, p. 42-136. *Bull. de Soc. philomatique* de 1815, p. 190.

(*) Cette détermination ne fut reprise que bien plus tard, par Gernez, en 1864. Ce savant établit que le pouvoir rotatoire ne change pas sensiblement d'intensité, quand le liquide passe à l'état de vapeur. (*C. R.*, 1864, t. 58, p. 1108.)

existe des pétroles optiquement actifs, comme l'observa Biot pour la première fois en 1835 (9).

Ultérieurement, Bouchardat reconnut le pouvoir rotatoire des alcaloïdes et des glucosides (10). La recherche du pouvoir rotatoire dans les substances naturelles est d'ailleurs devenue d'une pratique constante.

Mais la cause de cette polarisation rotatoire moléculaire, nom que l'on a donné longtemps au phénomène présenté par les substances dissoutes, était restée obscure; on constatait, on mesurait, sans plus. Ce problème reçut ses lumières de Pasteur. Dans une série inoubliable de travaux échelonnés de 1847 à 1853, relatifs surtout à l'acide tartrique, étayés sur des observations et des raisonnements que Gabriel Bertrand a exposés si lumineusement (86), Pasteur établit les rapports généraux du pouvoir rotatoire et des arrangements atomiques. D'ailleurs, Pasteur fit ici même, en 1860, deux conférences sur les résultats de ses travaux (80).

Ayant établi une corrélation entre la dissymétrie cristalline des substances actives et leur pouvoir rotatoire, comparables aux phénomènes observés sur le quartz (11), ayant pu scinder l'acide racémique en acide tartrique droit et acide tartrique gauche identique au droit par ses propriétés chimiques, sa solubilité, sa dispersion rotatoire, mais en différant par une hémiédrie et un pouvoir rotatoire opposés (12), ayant trouvé l'hémiédrie dans nombre de substances actives (13), ayant transformé l'acide droit ou gauche en racémique et inactif (14), Pasteur énonça les lois suivantes :

1° Lorsque les atomes élémentaires des produits organiques sont groupés dissymétriquement, la forme cristalline du corps manifeste cette dissymétrie moléculaire par l'hémiédrie non superposable.

2° L'existence de cette même dissymétrie moléculaire, se traduit, en outre, par la proprieté optique rotatoire.

3° Lorsque la dissymétrie moléculaire non superposable se trouve réalisée dans deux sens opposés, comme il arrive pour les deux acides tartrique, droit et gauche, et tous leurs dérivés, les propriétés chimiques de ces corps identiques et inverses sont rigoureusement les mêmes; d'où il résulte que ce mode d'opposition et de similitude n'altère pas le jeu ordinaire des affinités chimiques.

(9) Biot. *Mémoires de l'Ac. royale des Sciences* (2), 1835, t. **13**, p. 143.

(10) A. Bouchardat. *C. R.*, 1843, t. **17**, p. 721; *Ann. Chim. Phys.* (3), 1843, t. **9**, p. 213; *C. R.*, 1844, t. **18**, p. 298, etc.

(11) L. Pasteur. *C. R.*, 1848, t. **26**, p. 535. *Ann. Chim. Phys.* (3), 1848, t. **24**, p. 442.

(12) L. Pasteur. *C. R.*, 1849, t. **28**, p. 477; t. **29**, p. 297. *Ann. Chim. Phys.* (3), 1850, t. **28**, p. 56.

(13) L. Pasteur, *C. R.*, 1850, t. **31**, p. 480. *Ann. Chim. Phys.* (3), 1851, t. **31**, p. 67. — *C. R.*, 1851, t. **33**, p. 217. *Ann. Chim. Phys.* (3), 1852, t. **34**, p. 30. — *C. R.*, 1852, t. **35**, p. 176; *Ann. Chim. Phys.* (3), 1853, t. **38**, p. 437.

(14) L. Pasteur. *C. R.*, 1853, t. **36**, p. 973; t. **37**, p. 162.

Tous ces mémoires ont été reproduits in extenso dans les Œuvres de Pasteur, par Pasteur Vallery-Radot; ils se trouvent dans le premier tome.

Ajoutons que Pasteur admettait que chaque substance droite avait sa gauche et vice-versa, qu'elle avait son racémique, combinaison de droit et de gauche, et aussi son indédoublable, ni droit, ni gauche, détordu, comme il aimait à le dire; nous savons aujourd'hui que l'indédoublable exige la présence d'au moins deux atomes asymétriques.

Quant à l'arrangement dissymétrique des atomes, voici ce que pensait Pasteur :

« Les atomes de l'acide tartrique droit sont-ils groupés suivant « une hélice dextrorsum, ou placés aux sommets d'un tétraèdre « irrégulier, ou disposés suivant tel ou tel assemblage dissymé- « trique déterminé? Nous ne saurions répondre à ces questions. « Mais ce qui ne peut faire l'objet d'aucun doute, c'est qu'il y a un « groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à image « non superposable. Ce qui est non moins certain, c'est que les « atomes de l'acide gauche réalisent précisément le groupement « dissymétrique inverse de celui-ci. »

Pasteur avait donc imaginé qu'en plaçant les atomes au sommet d'un tétraèdre irrégulier, on donnait une des réponses possibles à la question posée. Cette pensée devait lui être assez naturelle, car il insiste à de nombreuses reprises sur ce que l'hémiédrie propre aux substances actives, conduit, si on prolonge les facettes hémiédriques jusqu'à leur rencontre mutuelles, à deux tétraèdres inverses non superposables.

Mais à l'époque de ces travaux, on n'avait encore aucun moyen de préciser les arrangements des atomes; Pasteur ne pouvait aller plus loin, mais quel admirable terrain il avait préparé pour les futures investigations! Si on ajoute que Pasteur avait fait connaître trois méthodes de dédoublement des racémiques en antipodes optiques, on conviendra qu'il avait atteint la limite possible de la perfection pour l'époque. Je rappelle que ces trois méthodes sont : le dédoublement spontané, la combinaison avec une substance active, l'action physiologique de certains ferments organisés. On n'y a rien ajouté d'essentiel depuis.

Pour atteindre les idées précises de Le Bel et Van't Hoff, il fallait des données complémentaires sur les substances organiques. Les comparaisons imaginées par Pasteur pour représenter les combinaisons symétriques ou dissymétriques : escaliers droits ou tournants à marches symétriques ou dissymétriques, vis, hélices, tétraèdres inverses, mains droites, mains gauches, chaises, corps humain, etc., si ingénieuses qu'elles fussent, ne pouvaient se traduire en formules chimiques; réciproquement les formules chimiques, telles que nous les connaissons, n'étant pas encore nées, on ne pouvait rendre tangibles les idées de Pasteur.

La lumière devait apparaître d'un autre point de l'horizon. Je ne puis malheureusement pas insister sur leur filiation depuis Avogadro, Gaudin, Berzélius, Liebig, Dumas, Laurent, Gerhardt, Williamson, Cannizzaro, Frankland, Couper, Kekulé, etc.

En premier lieu, il est évident que la donnée fondamentale pour situer les atomes dans une molécule, c'est de connaître d'abord exactement la délimitation de cette molécule.

Cette notion résulte de l'hypothèse d'Avogadro et Ampère combinée au système des poids atomiques de Gerhardt. C'est à ce dernier que revient incontestablement l'honneur d'avoir, en un trait de génie, fixé l'unité de molécule, celle de l'eau, par la formule OH^2, l'hydrogène ayant 1 pour poids atomique et l'oxygène 16. Par voie de conséquence, le carbone pèse 12, le soufre 32, l'azote 14, etc.

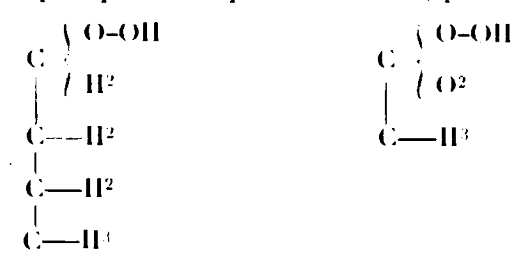
Antérieurement, Gaudin avait bien démontré la nécessité de considérer les molécules d'hydrogène et de quelques autres gaz simples comme formées de deux atomes, mais aucune conséquence utile n'avait été tirée de cette heureuse idée (16).

A partir de l'unité de molécule de Gerhardt, on put établir la composition des molécules organiques et y dénombrer les divers atomes avec une sécurité jusque-là ignorée. Gerhardt avait aussi créé ce qu'il appelait *types*, en vue d'une classification méthodique (15). Il rapportait toutes les combinaisons à 4 types occupant des volumes égaux :

Eau	OH^2	Acide chlorhydrique......	ClH
Ammoniaque	NH^3	Hydrogène	HH

Gerhardt mourut en 1856. Ses théories et sa notation, dite unitaire, qui devint plus tard la notation atomique, reçurent un développement inespéré, lorsque Couper et Kekulé, deux ans après, ajoutèrent aux types de Gerhardt, le méthane CH^4 et énoncèrent les propriétés fondamentales du carbone : sa quadrivalence, ou, comme on disait alors, sa tétratomicité, et sa faculté de se souder à lui-même.

Dans le mémoire de Couper (17), on trouve de véritables formules de constitution presque identiques aux nôtres, par exemple :



Alcool butylique. Acide acétique.

Pour des raisons particulières, Couper avait toutefois gardé O = 8. Dans le mémoire de Kekulé (18) on ne trouve que des formules globales de radicaux, comme C^2H^5, $(C^2H^4)''$, (C^2H^3), etc.; en outre,

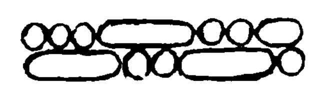
(15) Ch. GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, 1856, t. **4**, p. 581 et suivantes.

(16) A. GAUDIN, *Ann. Chim. Phys.* (2), 1833, t. **52**, p. 113.

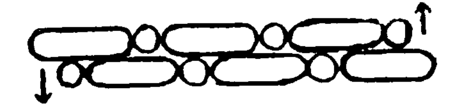
(17) A. S. COUPER. Sur une nouvelle théorie chimique, *C. R.*, 1858, t. **46**, p. 1157; *Ann. Chim. Phys.* (3), 1858, t. **53**, p. 469. Dans le mémoire des *Comptes Rendus*, il y a des points en place des traits.

(18) A. KEKULÉ. Sur la constitution et les métamorphoses des combinaisons organiques et sur la nature chimique du carbone, *Ann. der*

Kekulé s'était servi au début d'un mode de représentation tout personnel que l'on retrouve encore dans son mémoire célèbre sur la constitution des corps aromatiques, dont l'original parut en 1865, dans notre *Bulletin* (19). Voici quelques-unes de ces figures :



Alcool propylique



Benzène

L'hexagone qui nous est si familier figure pour la première fois dans les *Annales de Liebig* du 6 février 1866 (20).

Les idées ne font pas leur chemin aussi rapidement qu'on le croit. Ainsi, Wurtz, en janvier 1859, utilisait encore la notation équivalente (21) ; ce fut en juin de la même année qu'il employa les nouveaux poids atomiques et encore, en ayant soin de barrer ceux qui étaient doubles des équivalents pour marquer la transition (22).

Quant aux formules dont les valences sont indiquées par un nombre égal de traits, Wurtz a rappelé dans sa théorie atomique (23) qu'il était le premier à les employer lors de ses leçons de Philosophie chimique professées devant notre Société, les 6 et 20 mars 1863. Nous avons vu que Couper s'en était servi, mais il ne mettait pas autant de traits que de valences.

Quoi qu'il en soit, la théorie de Couper et Kekulé fut l'origine d'investigations sans nombre qui familiarisèrent les chimistes avec les formules de constitution et il n'y eut bientôt plus de doute dans leur esprit sur l'ordre de succession des atomes dans des molécules suffisamment étudiées.

En particulier, l'adoption de l'hexagone de Kekulé pour les composés aromatiques fut l'origine de travaux de portée à la fois théorique et pratique que l'Allemagne consacra par une fête magnifique, non pas 50 ans après, mais seulement 25 ans après la naissance de l'hypothèse, en 1890 (24).

Chem. und Pharm., 1858, t. **106**, p. 129; *Répert. de chim. pure et appl.*, *Ch. pure*, 1858, t. 1, p. 20. La quadrivalence avait été annoncée par Kekulé dans une note (en bas de page) d'un article paru dans les *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1857, t. **104**, p. 133.

(19) A. Kekulé. Sur la constitution des substances aromatiques, *Bull. Soc. chim.* (2), 1865, t. 3, p. 98-110.

(20) A. Kekulé. Untersuchungen über aromatische Verbindungen, *Ann. Chem. und Pharm.*, 1866, t. **137**, p. 129-196.

(21) Ad. Wurtz, *C. R.*, 1859, t. **48**, p. 101.

(22) Ad. Wurtz, *C. R.*, 1859, t. **48**, p. 1092.

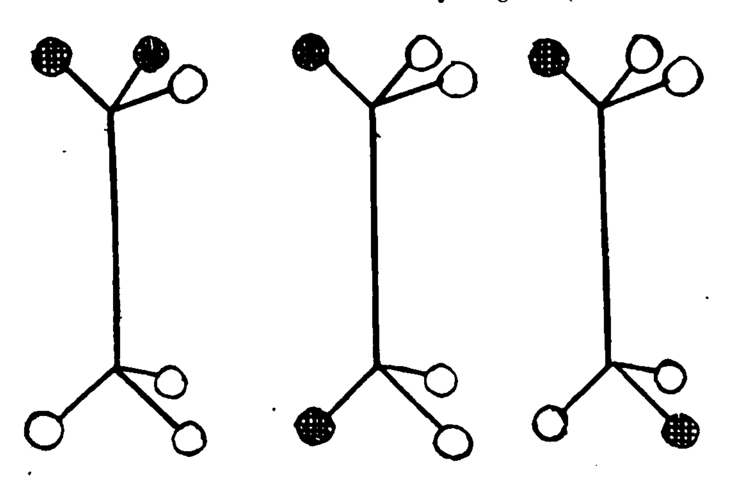
(23) Ad. Wurtz. La théorie atomique, p. 156. L'auteur renvoie à ses leçons : Sur quelques points de Philosophie chimique. Lib. Hachette, Paris 1864, p. 144, 145, 157, et aux *Ann. Chim. Phys.* (3), 1863, t. **67**, p. 108.

(24) G. Schultz. Bericht über die Feier der deutschen chemischen Gesellschaft zu Ehren August Kekulé's. *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 1265-1315. La fête fut célébrée le 11 mars 1890, dans la grande salle de l'Hôtel de Ville de Berlin. Le soir, un banquet somptueux réunit plus de 200 personnes.

Vers la fin de 1866, les partisans de la notation atomique écrivaient leurs formules planes à peu près comme nous. Aussi comprend-on que des essais de représentation dans l'espace aient surgi dans l'esprit de quelques investigateurs. On en trouvera un historique détaillé dans le *Handbuch der Stereochemie* de Bischoff et Walden (110). Parmi ces précurseurs, je n'en retiendrai que trois.

En 1867, Kekulé envisagea le tétraèdre pour représenter l'atome de carbone (25).

En 1869, Paterno, pour expliquer l'existence de trois éthanes dibromés, dont deux bromures d'éthylène, à laquelle on croyait de son temps, avait proposé, pour respecter l'équivalence des quatre affinités du carbone, de disposer les quatre valences de l'atome de carbone dont la direction des quatre angles d'un tétraèdre régulier; alors les trois modifications s'exprimaient par les figures suivantes, dans lesquelles les ronds noirs représentent les trois atomes de brome et les cercles, des atomes d'hydrogène (26).



Paterno ayant communiqué ses vues à Lieben, son ami, en reçut une lettre à moitié encourageante qui se terminait ainsi. « Comme nous n'avons aucun moyen de connaître la position topographique des atomes, je considère cela comme un peu périlleux pour la Science. En s'élançant dans l'espace à la poursuite des atomes, on risque de perdre la terre sous les pieds (27). »

En 1869, cette idée de la situation des atomes dans un espace à trois dimensions fut également effleurée par Wislicenus. S'occupant des acides lactiques, il en trouvait un plus grand nombre que la théorie courante de l'enchaînement des atomes ne le suggérait. Celle-ci en prévoit deux, de formules :

$$CH^2OH.CH^2.CO.OH \quad \text{et} \quad CH^3.CHOH.CO.OH$$

(25) A. Kekulé. *Zeit. f. Chem.* (N. F.), 1867, t. **3**, p. 214.

(26) E. Paterno, *Giornale di Scienz. Nat. et Economiche di Palermo*, 1869, t. **5**. Mémoire reproduit en 1919, dans *Gazz. chim. ital.*, t. **49** (II), p. 342.

(27) E. Paterno. Documenti per la storia della stereoisomeria, *Gazz. chim. ital.* 1913, t. **43** (II), p. 501. Dans ce mémoire se trouve le fac-similé de la dite lettre.

Or, Wislicenus en trouvait deux, rien que pour la dernière formule de constitution. Il y a donc, disait-il, des sortes d'isoméries plus délicates qui s'interprêteraient en représentant dans l'espace le groupement des atomes, par des formules en relief. Il revint sur cette insuffisance des formules ordinaires en 1871, 1873 (28).

Mais comme ces idées ne furent pas concrétisées par une représentation tangible, elles ne furent que des manifestations sans conséquence. C'est alors que Van't Hoff et Le Bel émirent leur célèbre théorie.

Dans ces mêmes années, Wurtz avait à soutenir ses convictions dans le bien fondé de la théorie atomique contre des adversaires redoutables, tels que Berthelot, Sainte-Claire Deville ; aussi son laboratoire était-il animé de discussions fréquentes dont Armand Gautier nous a rapporté l'écho. N'est-il pas intéressant de noter que les fondateurs des théories importantes de la chimie actuelle : Couper, Van't Hoff et Le Bel fréquentèrent ce célèbre laboratoire? Kekulé lui-même fut un ami de Wurtz, ainsi qu'il l'a rapporté lors de son jubilé (24).

En formulant ses vues dans les Archives néerlandaises, Van't Hoff disait qu'il serait heureux de les voir discuter. En réalité, la plupart des chimistes, préoccupés par des problèmes que la représentation ordinaire satisfaisait, ne furent pas très nombreux à s'y intéresser. Les contradicteurs furent également très rares.

Lorsque Henninger communiqua le travail de Van't Hoff à la Société chimique de Paris, le 6 mars 1875, Berthelot présenta quelques objections (29). Il est au moins curieux que lui, terriblement réservé sur les représentations graphiques qu'il accusait de fausser l'esprit par leurs fictions, ait reproché aux formules de Le Bel et Van't Hoff leur insuffisance, parce qu'elles ne tenaient pas compte des mouvements internes, rotatoires et vibratoires, des atomes.

Berthelot formula aussi des observations sur ce que ces schémas étaient incapables d'établir une représentation adéquate au cas de l'acide malique inactif; on sait que ces observations tombaient mal, cet acide étant inexistant. Plus tard, Berthelot crut également trouver dans le styrolène une exception qui fut levée par les travaux de Vant' Hoff même (30).

Autant l'opposition de Berthelot fut pondérée, autant celle de Kolbe fut violente, bien qu'il n'ait eu l'occasion de lui donner cours qu'en 1877, dans un article intitulé « Signe des temps », que M. Cohen a rappelé dans son allocution (31). Cet exemple montre qu'une idée juste est parfois rejetée de parti pris par les esprits les plus avertis, Kolbe ayant été lui-même un théoricien célèbre.

Parmi les chimistes qui contribuèrent le plus à mettre en relief la théorie du carbone asymétrique dans la première période, il faut

(28) J. Wislicenus, *D. ch. G.*, 1869, t. **2**, p. 550, 620; 1871, t. **4**, p. 523. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1873, t. **166**, p. 47. Voir sa biographie, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 4861 (4907).

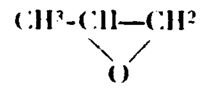
(29) M. Berthelot, *Bull. Soc. chim.* (3), 1875, t. **23**, p. 338.

(30) Pour l'histoire des réfutations des objections de Berthelot, voir le livre de Van't Hoff : « Dix années dans l'histoire d'une théorie » (101).

(31) H. Kolbe, *Zeit. f. prakt. Chem.* (2), 1877, t. **15**, p. 475.

citer Le Bel et Van't Hoff mêmes, Wislicenus, Emil Fischer, V. Meyer, Baeyer, Guye, Lewkowitsch, Piutti. Haller, Wallach, Braemer, Ladenburg, etc.

Le Bel réussit, seul ou en collaboration, à exécuter des dédoublements importants (32), parmi lesquels il faut surtout retenir celui du propylglycol, dont il dériva un oxyde de propylène actif :



Ce corps bout à 35° et présente l'intérêt de contenir une chaîne fermée ; cela prouvait qu'une liaison entre deux groupes d'atomes fixés au carbone asymétrique ne supprimait pas la dissymétrie primitive.

Emil Fischer sut tirer de la théorie un profit merveilleux pour élucider la configuration des sucres alors connus, pour en prévoir et en préparer d'autres.

La molécule d'un hexose, ayant 4 atomes de carbone asymétrique, existe sous 16 formes isomériques antipodes deux à deux. Et même 32 formes, si on compte les isomères α et β découverts par Tanret. Dans un dédale de raisonnements subtils, de transformations chimiques délicates, la théorie ne connut aucun échec. Les travaux d'Emil Fischer furent d'une extraordinaire importance pour la divulgation de la théorie, en ce sens qu'ils portaient sur des substances familières à tous les chimistes : Fischer en avait encore avivé l'intérêt en les accompagnant des synthèses totales de quelques sucres (98).

Les travaux de Wislicenus ont apporté un grand développement à nos connaissances sur les combinaisons à carbone doublement lié et sur leurs métamorphoses ; ils ont introduit la notion des positions favorisées (109).

Ceux de Baeyer ont porté sur les chaînes fermées pour lesquelles il a imaginé sa théorie des tensions (31).

Guye se demanda, non sans succès, si l'on ne pourrait pas prévoir la grandeur et le signe du pouvoir rotatoire des combinaisons optiquement actives et imagina, pour exprimer l'activité optique le *produit d'asymétrie ;* ses résultats furent exposés ici même en 1892, dans une conférence (83) ; ils furent l'origine d'autres travaux étendus ; je me bornerai à citer les noms de Freundler, de Percy Frankland, de Mac Gregor, parmi les premiers.

On peut y rattacher toutes les tentatives qui ont pour but la détermination des lois de la dispersion rotatoire et les rapports qui existent entre la grandeur des pouvoirs rotatoires et la constitution chimique. Dans une multitude de cas, des résultats importants ont été acquis ; ce genre de travaux inépuisable est l'objet de recherches constantes.

Vers 1892, l'élan était donné et le nombre des travailleurs s'est accru dans des proportions inimaginables.

(32) LE BEL. Alcool amylique dextrogyre, *C. R.*, 1878, t. **87**, p. 213; *Bull. Soc. Chim.* (2), 1879, t. **31**, p. 104. — Sur le propylglycol actif, *C. R.*, 1881, t. **92**, p. 532 ; *Bull. Soc. chim.* (2), 1880, t. **34**, p. 129.

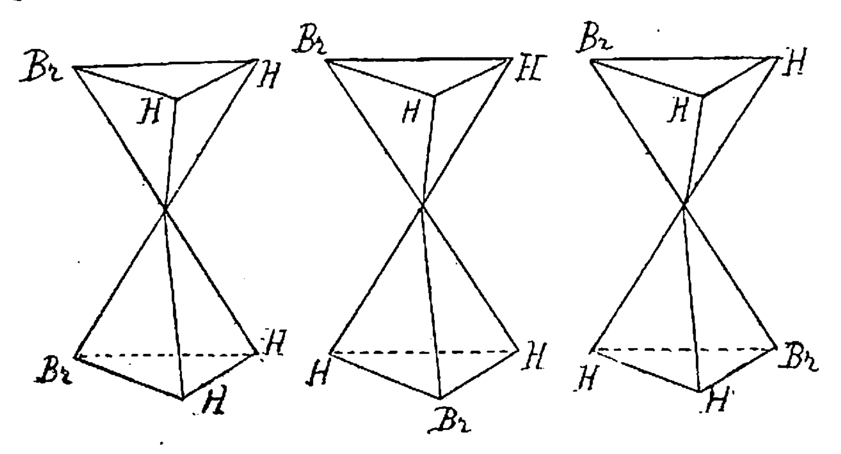
Après avoir parlé de quelques pionniers, alors qu'il y en aurait eu une multitude à citer, je dois dire quelques mots des représentations graphiques des composés carbonés et des conséquences qui en ont découlé pour la notion du carbone asymétrique.

Dans la théorie initiale, aussi bien de Le Bel que de Van't Hoff, on ne s'occupe guère que de la représentation tétraédrique d'un seul atome de carbone; on exprime les autres radicaux carbonés par leur formule globale comme daus :

$CHR_1R_2R_3$; $CH^3-C(H)(OH)-CO-OH$; $(CH^3)(C^2H^5)>C<(H)(CH^2OH)$; etc.

mais il nous faut aller plus loin, car il est évident que le carbone de ces radicaux a droit à la même représentation tétraédrique.

Ce problème insignifiant au premier abord, mérite un moment d'attention. Nous avons vu, par exemple, que Paterno trouvait naturel qu'il y eût deux bromures d'éthylène. Si nous représentons les deux tétraèdres réunis par un sommet avec ou sans pénétration réciproque, nous pouvons disposer les formules à peu près comme Paterno et même y ajouter une troisième figure qui serait l'image spéculaire de la deuxième.



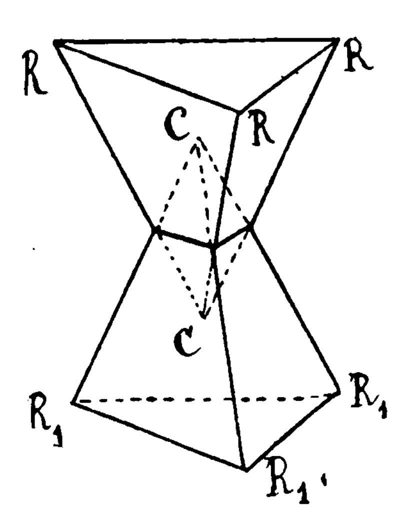
Comme l'expérience a appris qu'il n'y a en réalité qu'un bromure d'éthylène, et qu'un dérivé de formule générale $CR^2R'-CR^2R'$, tout au moins, comme le dit fort judicieusement M. Freundler (104) dans les conditions ordinaires de température et de pression, il nous faut quelque condition complémentaire.

Pour expliquer l'absence d'isomérie, il nous est loisible d'admettre que, dans le nombre immense de molécules que renferment même les plus petites quantités de matière sur lesquelles nous opérons, les deux atomes de carbones affectent autour de leur axe commun toutes les positions imaginables, ou bien que ces positions sont prises successivement et rapidement par une même molécule, ou bien que les trois configurations représentées sont en équilibre réci-

proque, ou bien enfin que, parmi les positions imaginées, l'une d'entre elles est plus stable que les autres.

C'est à cette dernière supposition que semble s'être arrêté Van't Hoff, lorsqu'il s'est occupé de la liaison carbonée simple. Voici, en effet, ce qu'il écrit dans ses « Dix années dans l'histoire d'une théorie » (Ed. 1887. p. 52) :

« Le principe fondamental du groupement tétraédrique exige à « lui seul que les deux atomes de carbone en question occupent en « même temps le centre de l'un des tétraèdres et le sommet de



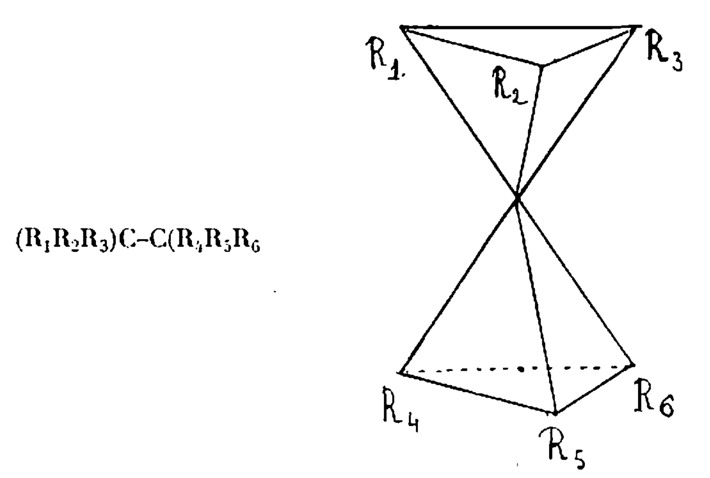
« l'autre. Cette condition conduit par conséquent à la position rela- « tive des deux tétraèdres comme l'indique la figure pour le com- « posé $CR^3.CR_1^3$, mais toute position relative différente, dérivant de « celle-ci par rotation de l'un des tétraèdres autour de l'axe CC « serait également admissible. »

« Pour échapper à cette prévision d'isomérie sans fin qui se « présente ainsi au premier abord, il n'est nullement nécessaire « d'introduire d'hypothèse additionnelle ; la difficulté disparaît d'un « seul coup en tenant compte de l'action mutuelle que doivent « exercer les groupes R et les groupes R_1 unis à chacun des deux « atomes de carbone combinés. En effet, si cette action dépend, « comme d'ailleurs toute force connue, de la distance et de la nature « des groupes en question, il n'y aura parmi les positions possibles « qu'une seule qui corresponde à l'état de stabilité. Comme telle, « nous admettrons, afin de préciser, la position relative indiquée « par la figure, où les groupes R et R_1 sont supposés vis-à-vis les « uns des autres, formant ainsi les sommets d'un prisme triangu- « laire équilatéral ; observons que toute supposition différente sous « ce rapport conduirait aux mêmes conclusions que nous offrira « celle-ci. »

Pour plus de simplicité dans les figures, on représente les tétraèdres non pas imbriqués, mais juxtaposés sommet contre sommet.

Si l'on considère deux atomes de carbone asymétriques, il est

évident que si deux des radicaux, par exemple R_2 et R_5, stabi-



lisent la molécule en s'immobilisaut pour ainsi dire, il ne reste aux quatre autres que deux paires de permutations, soit la possibilité de quatre combinaisons antipodes deux à deux. Mais la déduction n'est juste que parce que l'expérience la confirme. Si l'on suppose que les six radicaux puissent se mettre vis-à-vis par groupe de deux, c'est six paires de combinaisons que l'on aurait, comme Bischoff l'a indiqué dans son traité de stéréochimie (p. 28) et comme moi-même l'ai supposé dans le traité de Chimie organique publié avec Arm. Gautier (33).

On se met aussi bien d'accord avec le fait qu'on n'a découvert que deux paires d'isomères actifs, quand il y a deux atomes de carbone asymétriques, si ou suppose que la lumière est influencée par l'ordre de succession dans lequel sont disposés les radicaux R_1 R_2 R_3, ce qui ne peut avoir lieu que dans deux sens inverses l'un de l'autre; il en est de même pour R_4 R_5 R_6. Si le premier atome a une influence A dans un sens, cette influence est — A dans l'autre; de même, pour le second, on a B ou — B. Les différentes positions relatives des radicaux se réduisent donc à quatre effets optiques compris dans l'expression $\pm A \pm B$. Au cas de $B = A$ il n'y a plus que trois cas à considérer : $2A$, $-2A$ et 0.

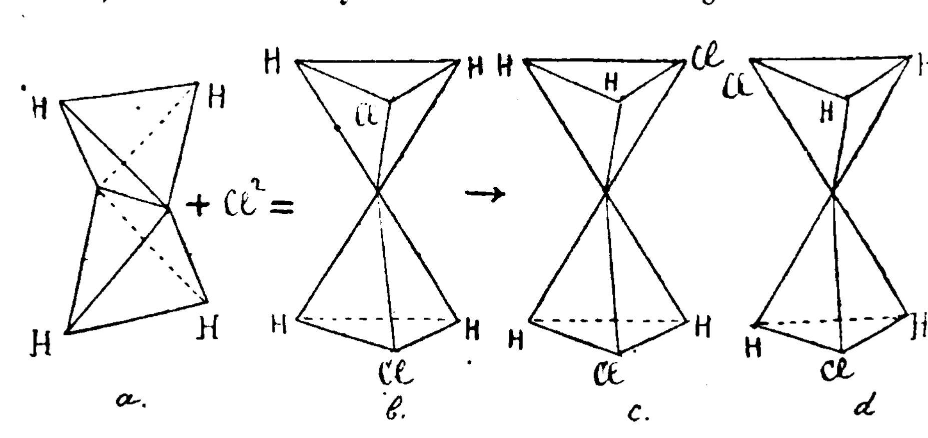
Dans ces conditions, il n'y a plus besoin d'imaginer de position fixe et les deux atomes de carbone peuvent tourner autour de leur axe sans qu'on ait à s'inquiéter des positions réciproques des atomes qui leur sont attachés.

S'il y a trois, *n* atomes asymétriques, on aura 2^3, 2^n isomères, antipodes deux à deux, etc. Je passe sous silence les cas de symétrie interne possibles, dont l'acide tartrique a déjà servi d'exemple. Que les atomes de carbone se disposent en vis-à-vis, selon l'idée de Van't Hoff ou qu'ils tournent tout à fait librement, cela revient

(33) Gautier et Delépine, Traité de Chimie organique. Lib. Masson, Paris, 1906, p. 51.

toujours à une certaine liberté de mouvement de ces atomes autour de leur axe commun. Ainsi s'est introduit le principe de la liaison mobile dont il serait difficile de trouver l'auteur. Notons seulement qu'en 1882, pour expliquer le passage des acides fumarique et maléique aux acides tartriques racémique et inactif, Le Bel opposait la rotation des atomes de C porteurs de OH, H, CO^2H, dans l'acide tartrique à la fixité des atomes doublement liés des acides maléique et fumarique (6).

Enfin, Wislicenus (109) combinant en quelque sorte la rotation libre avec la stabilité des configurations a apporté de nouveaux éléments dans la question. Pour Wislicenus, même une fois engagés dans des combinaisons, certains éléments conservent plus ou moins atténuées les affinités qui les caractérisent à l'état libre, de sorte que si ces affinités restantes ont encore une intensité suffisante, elles tendront à rapprocher, à orienter certains éléments de la molécule dans une position favorisée. Voici un exemple, emprunté à Wislicenus : au moment de sa formation à partir de l'éthylène *a* et du chlore, le chlorure d'éthylène aura d'abord la configuration ***b*** :



mais par suite des affinités connues :

$$H^2 + H^2 + Cl^2 < H^2 + 2ClH$$

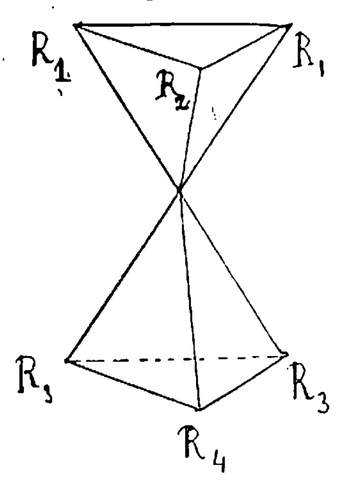
la rotation changera ce système dans les systèmes *c* et ***d***. Ces deux systèmes sont identiques, ajoute Wislicenus.

On remarquera qu'en réalité les deux figures *c* et *d* ne sont pas superposables et que l'identité ne peut résulter que de l'inactivité de chaque atome de carbone pris séparément ou de sa rotation libre.

D'ailleurs, Wislicenus a eu soin de spécifier que les mouvements ou les chocs thermiques pouvaient parfaitement modifier la configuration, de même que toutes les autres conditions : acidité, alcalinité, solvant, etc. En réalité, l'auteur règle la configuration favorisée sur le résultat que fournira l'expérience.

Du moment que l'on est d'accord pour admettre la mobilité des atomes de carbone simplement liés, les substances de formule $CR_1^{+}R_2-CR_3^{+}R_4$ ne fourniront pas d'isomères actifs, puisque parmi les diverses molécules, il y en aura toujours qui prendront la position symétrique ci-dessous et qu'à partir de celles-là les autres

positions qui en résultent par rotation à droite ou à gauche se trouveront toujours en nombre égal et seront susceptibles de retourner à la position symétrique.

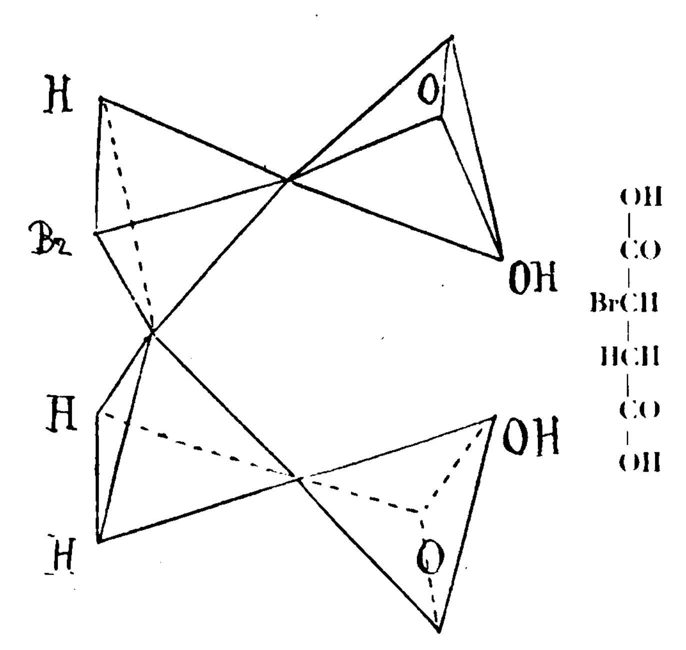


J'aurais passé sous silence ces considérations un peu fastidieuses, si précisément, les progrès de la stéréochimie dont nous allons parler, n'aboutissaient pas à cette conclusion qu'il faut considérer la symétrie de la molécule entière et non les atomes de carbone asymétriques. Comme les formules dont il vient d'être parlé peuvent s'écrire sous des formes dissymétriques, il fallait expliquer que cette dissymétrie doit être permanente pour être prise en considération; si une simple rotation la fait disparaître, c'est comme si elle n'existait pas.

Si l'on veut représenter plus de deux atomes de carbone, on les enchaîne en les joignant par un de leurs sommets; on suppose les éléments de la chaîne principale réunis de la même façon que les deux premiers atomes. On a ainsi des figures, telles que celle de la page suivante qui représente l'acide bromosuccinique. Naturellement, on n'a recours aux formules ainsi développées qu'exceptionnellement; on se contente de projections sur le plan du papier, en y joignant l'interprétation utile en cas de besoin. Si des affinités existent entre les groupements fixés sur les atomes terminaux, il en résulte des réactions spéciales, telles que la formation d'anhydrides, de lactones, sur lesquelles Wislicenus dès 1887 appelait l'attention.

Si le nombre d'atomes de carbone est suffisant, les atomes terminaux pourront se rejoindre. C'est ainsi que naissent les chaînes fermées. Leur représentation a été envisagée dès 1885 par Baeyer qui a fait remarquer que pour avoir des chaînes à 2, 3, 4, 5, 6, 7 atomes de carbone dont il y a lieu de supposer la disposition régulière dans les carbures polyméthyléniques $(CH^2)^n$, il fallait faire subir à la liaison telle qu'elle existe dans l'éthane ou diméthyle $CH^3.CH^3$, une certaine flexion qui entraîne une plus ou moins forte tension de la chaîne. D'où une stabilité variable de ces chaînes.

les plus stables étant d'ailleurs celles qui demandent la moindre déformation d'après les enchaînements de tétraèdres réguliers (34).



On aura, par exemple, la représentation II pour l'anneau tétraméthylénique I.

CH^2 — CH^2 — CH^2 — CH^2

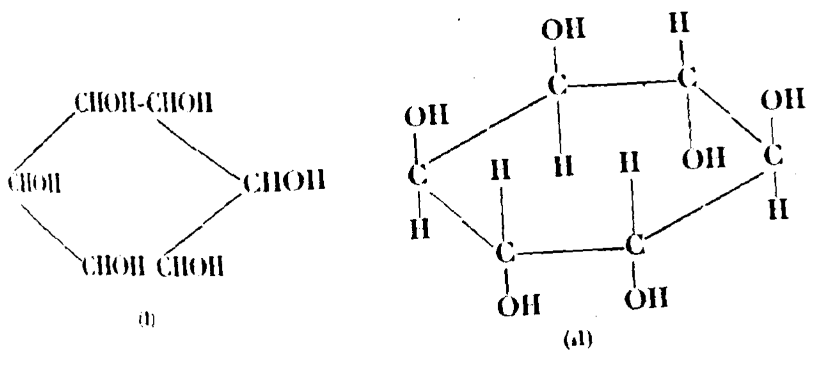
(I) (II) (III)

On remplace commodément la figure de tétraèdres par une perspective telle que III.

Les isoméries des dérivés substitués se déduisent aisément par rotation, retournement, etc. On y considère souvent les substitutions par rapport au plan de l'anneau ; quand elles sont d'un même côté, on les dit *cis* ; quand elles sont l'une d'un côté, l'autre de l'autre, on les dit *cis-trans* ou plus simplement *trans*, d'après des dénominations proposées d'abord par Baeyer, mais qui ne sont plus applicables dès que le nombre des substitutions est élevé.

C'est dans les chaînes fermées que sont apparues les premières difficultés pour spécifier les atomes de carbone asymétriques. Je ne citerai que deux exemples. Considérons l'inosite ; M. Maquenne a prouvé qu'elle avait pour formule six CHOH enchaînés suivant un hexagone :

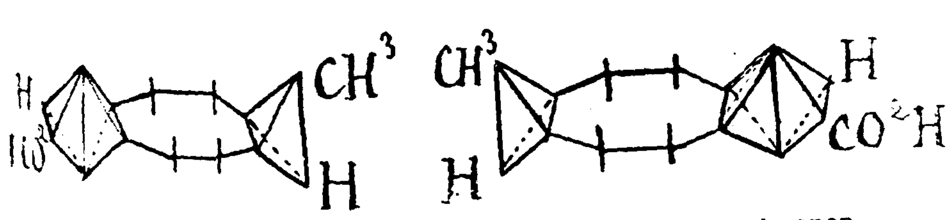
(34) Ad. Baeyer, *D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 2277.



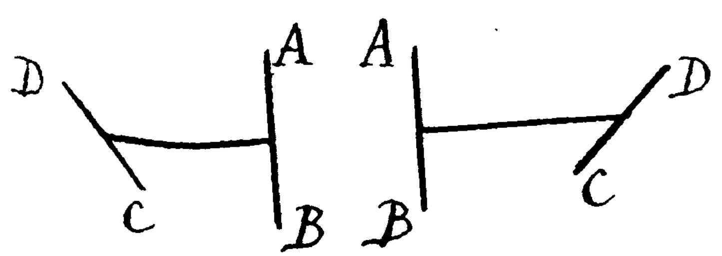
On n'y distingue pas de carbone asymétrique; cependant les inosites actives existent et c'est précisément encore M. Maquenne qui l'a démontré (35). En fait, on peut construire un schéma, tel que II qui possède une image spéculaire non superposable.

L'acide cyclohexylidène-acétique :

$$CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup CH^2\text{—}CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2\text{—}CH^2 \diagup\end{matrix}C{=}CH\text{-}CO^2H$$



ne présente pas, à première vue, de carbone asymétrique et cependant Pope, Perkin et Wallach l'ont dédoublé en antipodes (36); on peut construire deux images non superposables; donc, il y a deux isomères. Ils présentent la dissymétrie de trois lignes solidaires placées dans deux plans différents :



M. Jaeger a rappelé dans sa conférence (87) qu'il était oiseux de vouloir distinguer les atomes de carbone asymétriques un à un, d'autant plus que la définition du carbone asymétrique prévue pour un certain nombre de cas devient illusoire dans d'autres,

(35) L. Maquenne, *C. R.*, 1889, t. **109**, p. 812; *Ann. Chim. Phys.*, (6), 1891, t. **22**, p. 2[illegible].

(36) W. J. Pope, W. H. Perkin et O. Vallach, *Chem. Soc.*, 1909, t. 95, p. 17[illegible]; Bibliographie abondante sur le sujet.

comme l'a montré Pope à la réunion de 1922 de l'Institut international de Chimie Solvay (112); d'autres fois, au contraire, si on croit savoir les compter, l'isomérie se restreint par suite de symétries qui surgissent ou de liaisons qui ne sont plus indépendantes, comme dans les chaînes polycycliques.

Aussi vaut-il mieux revenir à la conception même de Pasteur: l'existence de la dissymétrie moléculaire se traduit par la propriété optique rotatoire.

Dans ces conditions, le carbone asymétrique n'est plus qu'un cas particulier du problème de la dissymétrie moléculaire et l'on peut édifier la stéréochimie sur la donnée plus générale de cette dissymétrie (105, 106).

L'étude d'autres combinaisons va, en outre, nous montrer que le support de la dissymétrie n'est pas forcément le carbone.

Auparavant, je ne voudrais pas vous laisser sous l'impression que les chimistes s'imaginent que la forme du carbone est limitée par un tétraèdre, régulier ou non. Il ne s'agit que d'une figuration commode. Le Bel (36A) et bien d'autres, comme Werner (107B), considèrent que l'atome exerce une action centrale qui n'a nul besoin d'être orientée dans son essence; ce qui l'oriente, c'est la nature des radicaux qui entrent dans sa zone d'action; s'ils sont monovalents, leurs attractions ou répulsions mutuelles les répartissent en quatre positions différentes dont on peut toujours imaginer que les centres sont les sommets d'un tétraèdre.

La théorie des électrons nous enseigne que ces vues sont justes et les précise. L'atome de carbone possède quatre électrons périphériques que leur répulsion mutuelle répartit sur la sphère d'action de l'atome aux quatre sommets d'un tétraèdre dont cet atome occupe le centre.

En 1891, Le Bel a montré que le chlorure de méthyl-éthyl-propyl-isobutylammonium (37) préparé dans des conditions bien spécifiées (38) et soumis à l'action des moisissures ne se détruisait que partiellement, la fraction intacte étant lévogyre; mais le sel actif obtenu se racémisait avec la plus grande facilité, ce que Le Bel attribuait à une permutation des radicaux dans le schéma alors adopté pour les sels d'ammoniums.

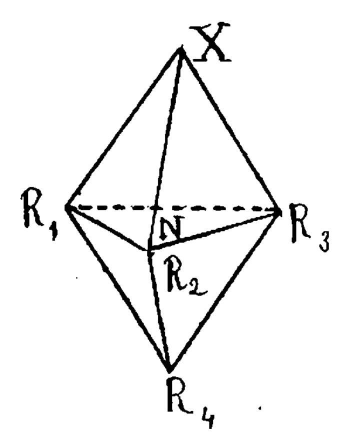
On supposait que l'amine $NR_1R_2R_3$ avait une molécule plane, les trois radicaux se plaçant autour de l'azote et dans le même plan. L'addition de XR_4 conduisait au schéma ci-dessus. Comme on a démontré plus tard que les sels d'ammonium restaient identiques si l'on partait d'amines différentes pour leur ajouter des éthers halogénés complémentaires, il fallait admettre un certain réarrangement de la molécule, qui pouvait également servir pour expliquer la racémisation. Les recherches de Le Bel démontraient que la

(36A) Le Bel. *Bull. Soc. chim.* (3), 1890, t. **3**, p. 788.

(37) Le Bel. Sur la dissymétrie et la création du pouvoir rotatoire dans les dérivés alcooliques du chlorure d'ammonium. *C. R.*, 1891, t. **112**, p. 724.

(38) Le Bel. *Bull. Soc. chim.* (3), 1899, t. **21**, p. 386.

propriété rotatoire n'est pas l'apanage de l'atome de carbone



asymétrique; elles laissaient entrevoir un nouvel essor de la stéréochimie. Cependant, elles restèrent assez longtemps le seul exemple de dédoublement des composés azotés, malgré les efforts de divers savants.

En 1899, Pope et Peachey (39), grâce à l'emploi des acides camphre-sulfoniques que Reychler avait appris à préparer commodément quelque temps auparavant, réussirent à dédoubler les sels de méthyl-allyl-phényl-benzyllamonium; sur les bromures de cet ammonium, Pope et Harvey (40) purent observer non seulement le pouvoir rotatoire, mais encore l'hémiédrie cristalline. Il y avait donc analogie complète avec les combinaisons possédant un atome de carbone asymétrique.

La racémisation rapide des solutions chloroformiques des sels fut observée, mais au lieu de supposer une certaine permutation des radicaux comme Le Bel, Pope et Harvey admirent une dissociation en base tertiaire et éther halogéné; celui-ci ayant abandonné la molécule, la base tertiaire plane le refixe indifféremment dans les deux sens possibles, d'où la racémisation.

De 1900 à 1902, Pope, avec ses collaborateurs Peachey et Neville, faisait connaître coup sur coup des combinaisons optiquement actives, édifiées autour d'un atome central asymétrique de soufre (41), d'étain (42) et de sélénium (43).

En 1907, Kipping préparait des substances actives ayant le silicium comme atome asymétrique (44).

Les combinaisons du silicium sont comparables à celles du carbone; l'atome asymétrique y est uni à quatre radicaux par des

(39) W. J. Pope et S. J. Peachey. *Chem. Soc.*, 1899, t. **75**, p. 1127.

(40) W. J. Pope et Harvey. *Chem. Soc.*, 1901, t. **79**, p. 828.

(41) W. J. Pope et S. J. Peachey. *Chem. Soc.*, 1900, t. **77**, p. 1072. *Proceed. Chem. Soc.*, 1900, t. **16**, p. 12.

(42) W. J. Pope et S. J. Peachey. *Proceed. Chem. Soc.*, t. **16**, p. 42, 116.

(43) W. J. Pope et A. Neville. *Chem. Soc.*, 1902, t. **81**, p. 107, 1552. *Proceed. Chem. Soc.*, 1902, t. **18**, p. 198.

(44) F. S. Kipping. *Chem. Soc.*, 1907, t. **91**, p. 209, 717.

valences non ionisées. Dans les combinaisons du soufre, du sélénium et de l'étain, trois des radicaux seulement sont carbonés, le quatrième étant électronégatif et ionisé. Donc, lors des doubles décompositions, au moment des échanges, il est certain que l'élément asymétrique reste toujours en dehors du plan formé par les trois autres radicaux; la même image est évidemment applicable aux réactions des composés carbonés, tels que l'iodure d'amyle dans lesquels l'iode échangeable est remplacé sans que l'activité optique se perde, tant, bien entendu, que le nouveau radical ne rétablit pas la symétrie. Autrement dit, l'élément est toujours suffisamment attiré par les éléments en voie d'échange, pour ne pas retourner dans le plan des trois autres forces qui le sollicitent.

Dans le cas des combinaisons azotées, nous avons un type différent, l'élément asymétrique forme avec ses quatre radicaux un ion asymétrique, le radical ionisé X étant en surplus de l'ion $(R_1R_2R_3R_4)N$. Aussi est-il plus simple, avec Werner, de ne pas supposer la molécule en forme de double pyramide figurée plus haut, mais d'imaginer que l'ion $NR_1R_2R_3R_4$ est constitué de la même façon que l'atome de carbone asymétrique, l'azote étant au centre et les quatre radicaux aux angles du tétraèdre. On s'explique alors, sans difficulté, qu'il n'y ait que deux isomères de formule $X[NR_1R_2R_3R_4]$, images spéculaires l'un de l'autre et que si deux radicaux sont semblables il n'y a plus d'isomérie possible, ce qui concorde avec les données expérimentales actuelles. D'ailleurs, les faits et les hypothèses, dans ce domaine, sont d'une ampleur suffisante pour que Wedekind ait pu leur consacrer un livre intitulé : *La stéréochimie de l'azote quintivalent* (111), qui connut plusieurs éditions.

Lorsque Pope eut établi l'isomérie optique du soufre et de l'azote, il ajoutait que dans les groupes IV, V et VI du tableau de Mendeléef, on devait prévoir l'isomérie optique pour C, Si, Ti, Zr, Ce, Th. Ge, Sn, Pb, O, S, Se, Te, Cr, Mn, W, U, N, P, V, Nb, As, Sb et Ri.

Dans cette liste nous avons déjà les isoméries prévues pour C, N, Si, Sn, Se et S; on y a ajouté depuis celles du phosphore, de l'arsenic, du chrome et d'autres encore.

En 1911, Meisenheimer et Lichtenstadt (45) ont dédoublé l'oxyde de phosphine :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ C^2H^5 \rightarrow P\ O \\ C^6H^5 \nearrow \end{matrix}$$

par l'intermédiaire de sa combinaison *d*-bromocamphre-sulfonique; antérieurement, Meisenheimer avait dédoublé les oxamines du même genre dont nous ne pouvons nous occuper davantage ici, bien qu'elles constituent, comme les oxyphosphiues, un cas extrêmement intéressant des propriétés des valences positives ou négatives (46).

(45) J. Meisenheimer et L. Lichtenstadt. *D. Chem. G.*, 1911, t. **44**, p. 356.
(46) Conférence de W. A. Noyes. *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. **35**, p. 436. — de T. M. Lowry. *Ibid.*, p. 831.

La préparation de combinaisons arsenicales douées de pouvoir rotatoire a été réussie dernièrement, en 1921, par Burrows et Turner (47) en dédoublant par le *d*-α-bromocamphre-π-sulfonate d'argent, le bromure de phényl-α-naphtyl-benzyl-méthyl-arsonium. Les pouvoirs rotatoires sont petits et la racémisation rapide.

Dans toutes ces combinaisons, on s'éloigne peu de la notion de l'élément asymétrique, tel que Le Bel et Van't Hoff l'avaient définie.

Il en est tout autrement de celles que Werner a fait connaître dans une suite admirable de travaux publiés de 1911 à 1917.

On sait que Werner, en étudiant les substances minérales dites complexes si nombreuses parmi les dérivés du cobalt, du chrome, des métaux de la famille du platine, etc., a démontré que la plupart d'entre elles résultent d'un agencement spécial de six éléments, radicaux ou molécules, autour d'un atome central, chacun d'eux occupant une ou plusieurs places déterminées et non des places quelconques. Le nombre des places disponibles a été appelé par Werner indice de coordination.

Werner, familiarisé par ses premiers travaux de chimie organique sur les oximes avec les questions les plus délicates de la stéréochimie (48) n'hésita pas à transplanter les données de cette science dans le domaine de la chimie minérale, avec toutes les conséquences qui en découlent.

Il prouva par un nombre immense de vérifications expérimentales que la représentation la plus simple des complexes à six places de coordination consiste à disposer ces places aux six sommets d'un octaèdre dont le centre est occupé par un élément, tel que Cr, Co, Pt, Ir, etc. On explique ainsi des multitudes de cas d'isomérie et de polymérie (94). Mais la découverte, sans contredit la plus importante est celle de l'isomérie optique ; elle a donné une consécration définitive aux vues de Werner.

L'illustre savant est venu lui-même en 1912 exposer ses remarquables résultats devant notre Société (84).

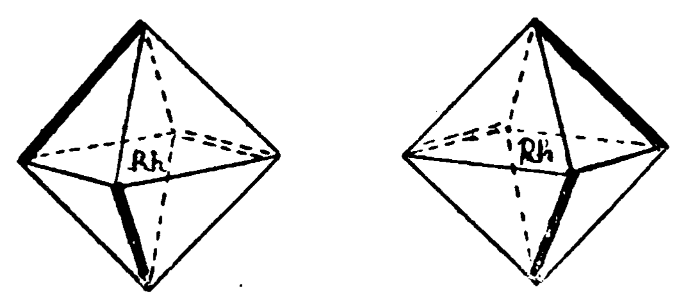
Les cas d'isomérie les plus importants au point de vue de la stéréochimie sont certainement ceux des combinaisons dans lesquelles trois radicaux ou molécules bivalentes occupent les six places par paires, comme dans :

le rhodotrioxalate de potassium	$Rh(C^2O^4)^3K^3$
le chlorure de rhodotriéthylène-diamine.	$Cl^3[Rh\,(en)^3]$

Ici C^2O^4 ou en $= NH^2.CH^2.CH^2.NH^2$ tiennent chacun deux places de coordination; l'on peut construire deux figures non superposables énantiomorphes, telles que les suivantes : (Voir page 226) dans lesquelles les gros traits représentent la place occupée par C^2O^4 ou $NH^2.CH^2.CH^2.NH^2$ autour de l'atome de rhodium. Il doit exister et il existe effectivement deux combinaisons distinctes, de pouvoirs rotatoires opposés.

(47) G. J. Burrows et E. E. Turner. *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 426.
(48) A. Werner. *Ueber raumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen.* Dissertation, Zürich, 1890.

L'intérêt considérable de cette découverte, puisque les trois paires



de places occupées sont identiques, c'est que l'agencement dissymétrique est bien la seule cause du pouvoir rotatoire. En outre, comme atomes ou molécules interviennent dans l'édification de l'octaèdre, indifféremment par des valences principales ou des valences secondaires, l'activité optique est indépendante de la nature des liaisons.

C'est, en réalité, parmi des combinaisons un peu plus compliquées, les sels de cobaltichloro- (ou bromo)-ammoniaco-biséthylènediamine :

$$X^2\left[Co\begin{array}{l}Cl\\NH^3\\(NH^2\text{-}C^2H^4\text{-}NH^2)^2\end{array}\right]$$

que Werner a découvert en 1911, le premier cas d'isomérie optique (49); dans la même année et la suivante, il révélait cette même propriété dans les combinaisons de chrome (50), du fer (51), du rhodium (52) et, en 1917, dans celles du platine (53). En 1914, il réussit à préparer une combinaison active absolument sans carbone, le bromure de tétracobalti-hexahydroxo-dodécamine :

$$Br^6\left[Co\left[Co\begin{array}{l}(OH)^2\\ \\(NH^3)^4\end{array}\right]^3\right]$$

démontrant ainsi que le carbone n'est nullement nécessaire à la manifestation de l'activité optique (54).

Aux atomes asymétriques métalliques étudiés par Werner, on peut ajouter l'iridium et le ruthénium dont des combinaisons optiquement actives ont été respectivement isolées en 1914 et 1924, par Delépine (55) et par Charonnat (56).

(49) A. Werner, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 1887.
(50) A. Werner, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3132.
(51) A. Werner, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 433.
(52) A. Werner, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 1228.
(53) A. Werner, *Vierteljahrsschr. d. Zürch Natur. Ges.*, 1917, t. **62**, p. 553. D'après la biographie de Werner dans *Helv. chim. Acta*, t. **3**, p. 196.
(54) A. Werner. Sur l'activité optique de composés chimiques sans carbone, *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 426.
(55) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* [4], 1914, t. **15**, p. 772; 1917, t. **21**, p. 157; *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 239.
(56) R. Charonnat, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1279, 1423.

A l'heure actuelle, quinze éléments, tant métalloïdes que métaux, servent de support à l'activité optique, savoir :

S, Se, N, P, As, C, Si, Sn, Fe, Cr, Co, Rh, Ru, Ir, Pt.

Il n'y a aucun doute qu'on n'en découvre d'autres. C'est affaire de temps et de patience.

Les vues de Pasteur sur la corrélation entre la dissymétrie moléculaire et le pouvoir rotatoire à l'état dissous sont donc vérifiées d'une façon constante.

A plusieurs reprises, j'ai parlé de racémisation. On entend par là, la perte du pouvoir rotatoire dans une combinaison optiquement active ; différentes causes peuvent la produire : chaleur, action des acides, des bases, des solvants même ; souvent aussi, elle est spontanée.

L'existence du pouvoir rotatoire prouve que les atomes se situent en des positions bien déterminées, qu'ils ne sont pas dans un état chaotique ; ils ne sont cependant pas immuablement fixés. Il est très vraisemblable que ces mouvements vibratoires et rotatoires dont parlait Berthelot sont ou deviennent parfois suffisants pour provoquer des déplacements et des permutations. En effet, pour passer d'un corps actif à un antipode il faut échanger deux des places, par exemple R_1 contre R_2 dans la figure (VI). L'échange est en équilibre quand il y a la moitié du corps actif primitif transformé, puisque le passage inverse de R_2 à la place de R_1 est exactement équivalent au premier. Il y a à ce moment autant de droit que de gauche, c'est-à-dire un racémique.

Tout n'est pas toujours aussi simple. Tel est le cas de l'inversion découverte par Walden, en 1896; partant de l'acide malique droit par exemple, il le transforme par le chlorure de phosphore en acide chlorosuccinique qui est gauche, ce qui n'a rien de spécifiquement extraordinaire; mais si on traite cet acide chlorosuccinique par l'oxyde d'argent on obtient l'acide malique gauche. tandis qu'avec la potasse, on retrouve l'acide droit primitif. On n'a pas donné encore d'explication acceptée par tous de ce phénomène remarquable, mais comme il se produit de façon régulière pour certaines séries, on a été jusqu'à l'utiliser pour transformer un antipode dans l'autre (99).

Jusqu'ici nous n'avons envisagé la dissymétrie que par ses manifestations dans l'état liquide ou dissous, c'est-à-dire sous le rapport du pouvoir rotatoire. Or, Pasteur avait aussi énoncé, et même en premier lieu, un principe relatif à la corrélation entre l'hémiédrie cristalline non superposable et la dissymétrie moléculaire. Au point de vue purement cristallographique, ce principe se vérifie plus difficilement. Heureusement, d'autres caractères peuvent y suppléer et ceci nous conduit à considérer d'une façon plus générale, les combinaisons dissymétriques prises à l'état solide.

Pasteur lui-même avait dû recourir à des artifices pour rendre manifeste l'hémiédrie de certaines substances naturelles actives (57).

(57) L. PASTEUR. *C. R.*, 1852, t. 35. p. 176. *Ann. chim. Phys.* (3), 1853, t. 38, p. 437.

Récemment, Jæger a échoué sur un nombre appréciable de substances cependant douées d'une activité notable (58). Ici donc, pratiquement, la réciproque du principe n'est pas rigoureuse; des substances dissymétriques se présentent parfois sous des formes holoèdres extérieurement.

Mais d'autres caractères propres à l'état solide peuvent suppléer à l'absence de facettes hémiédriques; la pyroélectricité, la piézo-électricité et la présence du pouvoir rotatoire cristallin.

Lors de sa découverte de l'acide tartrique gauche, Pasteur avait pris le soin, pour compléter l'opposition parfaite des propriétés physiques et chimiques de cet acide à celles de l'acide tartrique droit, d'en vérifier la pyroélectricité. « Seulement, dit-il, lorsque le cristal se refroidit, c'est le côté gauche de l'acide lévoracémique qui se charge d'électricité positive, le côté droit d'électricité négative, tandis que c'est l'inverse pour l'acide tartrique ou dextroracémique ».

La piézo-électricité ou électricité polaire par pression a été découverte par Pierre et Jacques Curie en 1880 (59). Ces savants avaient établi le critérium suivant : « Les cristaux hémièdres à faces inclinées sont les seuls cristaux pyro-électriques. ce sont aussi les seuls capables d'acquérir l'électricité polaire par pression »; et ils avaient prévu que beaucoup d'autres, comme ceux qui agissent sur la lumière polarisée, se comporteraient de même.

Cette suggestion n'avait pas été soumise à l'épreuve. Or, tout dernièrement, M. Lucas (60) a publié d'intéressantes expériences, desquelles il résulte que les cristaux de tout corps actif sont piézo-électriques. Trente substances des familles chimiques les plus variées, n'ont présenté aucune exception, alors même que sur certaines d'entre elles, on n'avait pu mettre en évidence l'existence de l'hémiédrie par des figures de corrosion. Les phénomènes piézo-électriques sont donc capables de révéler la dissymétrie interne en cas de défaillance de l'hémiédrie.

Les cristaux de substances actives ont encore été l'objet d'investigations fructueuses. Pendant longtemps, on a établi une distinction entre la manière d'être des substances optiquement actives à l'état cristallisé, comme le quartz, le chlorate de sodium, et les substances organiques, comme le sucre, l'acide tartrique. Il n'y a qu'à relire à cet égard, le début des conférences de Pasteur en 1860, qui ont sans doute servi de référence à bien des ouvrages depuis ; les premières substances dissoutes perdent le pouvoir rotatoire; les secondes, l'ayant en solution, ne l'ont pas en cristaux. Quelques rares substances organiques cependant, de symétrie adéquate à des observations faciles, possédaient le pouvoir rotatoire sous les deux états, mais sans que l'on supposât des corrélations entre ces pouvoirs rotatoires. Tout au moins dans notre Société, Wyrouboff prit souvent les chimistes organiciens à partie, refusant à nos for-

(58) F. M. JAEGER, *Rec. tr. chim. P.-B.*, 1920, t. 38, p. 171.
(59) J. et P. CURIE, *C. R.*, 1880, t. 91, p. 294; *Bull. Soc. fr. Minéral*, 1880, t. 3, p. 90.
(60) R. LUCAS, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 1890.

mules de constitution et à nos idées purement chimiques le droit de s'immiscer dans la cristallographie (61). En 1894, ayant rencontré le pouvoir rotatoire dans des cristaux de tartrate de rubidium et ayant observé sur les cristaux une rotation à gauche alors que leur solution tournait à droite, il ajoutait : « Il suit de là, que si la dissymétrie de la molécule chimique est la cause du pouvoir rotatoire, la molécule doit être à la fois dissymétrique à gauche et dissymétrique à droite. » ... « Cet exemple est fort gênant pour les théories chimiques actuelles du pouvoir rotatoire, car il montre que le sens de la rotation ne dépend nullement de la constitution chimique. »

La question fit un pas sérieux lorsqu'en 1901, Pocklington reprit une ancienne expérience de Biot relative au saccharose. Biot avait signalé la polarisation rotatoire dans des plaques de sucre taillées perpendiculairement à un de ses axes; Pocklington (62) confirma (bien longtemps après) cette observation et établit de plus que le saccharose, biaxe, présente des pouvoirs rotatoires élevés, d'environ + 64° suivant un axe et de — 22° suivant l'autre, par centimètre d'épaisseur. Dufet (63) confirmait des résultats du même ordre pour d'autres cristaux de substances actives, puis M. Wallerant (64) précisait en 1914 les conditions expérimentales à réaliser pour éliminer les perturbations de la double réfraction; il exprimait, en outre, l'opinion que l'on devait retrouver le pouvoir rotatoire cristallin dans tous les cristaux de substances actives.

De toutes récentes recherches de M. Louis Longchambon ont apporté un fait nouveau intéressant (65); c'est que dans les cas étudiés, l'édifice cristallin possède la même dispersion rotatoire que la molécule chimique, ce qui porte à croire que dans les cristaux actifs, il n'y a pas superposition d'un pouvoir rotatoire de structure cristalline distinct de celui des molécules, ou bien ce pouvoir rotatoire aurait d'une façon constante, quelle que soit la direction, précisément la même dispersion que le corps actif; ce qui n'est évidemment pas impossible. Si l'on considère que le pouvoir rotatoire à l'état dissous est toujours notablement plus bas que la plus grande valeur observée à l'état solide, on arrive à concevoir ce pouvoir comme une valeur moyenne résultant des effets d'un grand nombre de molécules diversement orientées, mais possédant pour chaque orientation un pouvoir rotatoire déterminé. Les pouvoirs rotatoires observés suivant les axes des cristaux seraient ceux de deux de ces orientations rendues fixes par l'état solide.

Aujourd'hui nous savons, grâce à Laue et Bragg, pénétrer la structure des cristaux au moyen des rayons X et déjà de nombreuses substances ont révélé leur structure intime.

(61) G. Wyrouboff, *Bull. Soc. chim.*, 1894 [3], t. **11**, p. 258, 820; 1895, t. 13, p. 1043; *Bull. Soc. fr. de Minér.*, 1894, t. **17**, p. 77.

(62) Pocklington, *Philosophical Magazine* (6), 1901, t. **2**, p. 361.

(63) H. Dufet, *Bull. Soc. fr. de minéral.*, 1904, t. **27**, p. 156.

(64) F. Wallerant, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 91.

(65) L. Longchambon, *C. R.*, 1922, t. **175**, p. 174; 1924, t. **178**, p. 1828; *Bull. Soc. fr. de minéral.*, 1922, t. **45**, p. 161-251.

En 1922, Dickinson (66) ayant soumis à cet examen, du chloro-stannate de potassium a trouvé, conformément aux vues de Werner, que l'édifice est un assemblage d'ions $(SnCl^6)^=$ et d'ions K. Chaque atome d'étain est entouré de 6 atomes de chlore formant un octaèdre régulier dont l'atome d'étain occupe le centre. Des conclusions du même ordre ont été fournies par l'examen du chloroplatinate de potassium.

Récemment, en 1923, Astbury (67) soumit à l'étude l'acide tartrique droit et conformément aux vues prophétiques de Pasteur, il a démontré que les quatre atomes de carbone qui forment le squelette de cet acide occupent bien les sommets d'un tétraèdre irrégulier, et que la molécule elle-même est bien dépourvue de symétrie. L'acide racémique est une addition de droit et de gauche.

Que pourrait-on exiger de mieux que cette concordance de l'expérience avec une théorie imaginée plus d'un demi-siècle auparavant.

La connaissance de substances actives dont l'élément central est un métal ou un métalloïde, comme le chrome ou l'arsenic, éloigne définitivement l'idée d'une influence vitale quelconque pour leur élaboration. Tant qu'on n'avait reconnu le pouvoir rotatoire que dans des substances organiques naturelles, une telle croyance était évidemment soutenable et Pasteur l'avait adoptée à l'origine.

Lorsque Perkin et Duppa (68) produisirent de l'acide racémique, c'est-à-dire un mélange d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche, en partant de l'acide succinique et que Jungfleisch parachevа cette synthèse en partant de l'éthylène (69), Pasteur pouvait toujours objecter que la synthèse n'était pas unilatérale comme dans la plupart des cas chez les êtres vivants, puisque la synthèse à partir de substances inactives engendre toujours des racémiques (67 *bis*); toutefois, l'intervention de l'homme se limite en ce cas à la séparation de cristaux mécaniquement mélangés, si l'on opère la scission de l'acide racémique par l'intermédiaire des tartrates doubles de soude et d'ammonium. Encore, en 1883, Pasteur ne se demandait-il pas si quelque influence dissymétrique n'intervenait pas dans cette scission (70).

Aujourd'hui, nous savons quelle a perdu tout son côté mystérieux, la séparation d'un racémate en ses deux composants étant sous la dépendance de la température comme l'a découvert Scacchi (71), comme l'ont démontré Van't Hoff et Van Deventer (72)

(66) R. G. Dickinson, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 276. — Voir la *Structure des cristaux* par Ch. Mauguin, Paris 1924.

(67) W. T. Astbury, *Proc. Roy. Soc.* (A), 1923, t. **102**, p. 506; t. **104**, p. 219. — Voir F. Wallerant, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 1518.

(67 *bis*) L. Pasteur, *C. R.*, 1874, t. **78**, p. 1515; 1875, t. **81**, p. 128; *Revue scientif.*, (2), 1875, t. **4**, p. 739, 785.

(68) Perkin et Duppa, *Journ. of Chem. Soc.*, 1860, t. **13**, p. 102; *Ann. Chim. Phys.* (3), 1860, t. **60**, p. 234.

(69) E. Jungfleisch, *Bull. Soc. chim.* (2), 1873, t. **19**, p. 194.

(70) L. Pasteur, *Bull. Soc. chim.* (2), 1883, t. **41**, p. 216.

(71) Scacchi, *Rendiconti dell' Accademia di Napoli*, 1865, p. 250.

(72) Van't Hoff et C. van Deventer, *Zeit. f. physik. Ch.*, 1887, t. 1, p. 173.

Dans son essence, elle procède du même mécanisme que la formation des sels doubles : enfin, d'après les travaux de Ladenburg, la scission par combinaison avec une substance active ne serait elle-même qu'un autre cas particulier de la décomposition des sels doubles (73). Ces assimilations ramènent les scissions de racémiques à des lois générales de la physico-chimie (88).

Par les microorganismes ou les ferments solubles, nous savons exécuter de nombreuses synthèses ou décompositions asymétriques dites partielles, dont les travaux de Fischer, de Bertrand, puis de Bourquelot (89, 95) et de ses élèves ont fourni des exemples : tel ferment produit telle synthèse, hydrolyse ou oxydation avec une substance définie et reste sans effet sur une autre qui ne s'en distingue que par des caractères chimiques à peine différents. La réaction est souvent tout à fait unilatérale. On a su aussi, en opposant dans des réactions chimiques des composants inactifs susceptibles de former un racémique et ce, en présence d'une substance active, provoquer la formation plus abondante d'un des isomères actifs (74) mais philosophiquement parlant, on s'agite toujours dans le cercle des idées énoncées par Pasteur : l'inégalité des actions individuelles des substances A et — A, composant le racémique réel ou à venir, vis-à-vis d'une autre substance B, active, que l'on introduit à l'avance.

La synthèse asymétrique absolue, comme on dit, n'a encore été réalisée par personne. Bredig a fait récemment un court historique des divers essais infructueux tentés dans ce sens (75). Les conditions les plus favorables, qu'on se place à la fois dans un champ électrique et dans un champ magnétique d'après les indications de Pierre Curie et comme ont tenté de le réaliser Guye et Drouginine (76), ou bien qu'on essaie, comme Cotton l'a fait (77), de mettre à profit l'inégalité découverte par lui-même, des absorptions des deux vibrations circulaires en lesquelles se décompose tout rayon polarisé, n'ont abouti qu'à des résultats négatifs.

L'origine de la première substance active originelle paraît donc subordonnée à des forces que nous ne connaissons pas ou que nous n'utilisons pas dans des conditions convenables ; ceci est d'autant plus surprenant que d'après nos conceptions, il ne faut pas plus d'énergie pour produire une molécule dextrogyre qu'une molécule lévogyre. D'ailleurs, si l'on imaginait un milieu tellement dilué qu'en un espace déterminé, il n'y eut que les atomes ou groupements d'atomes suffisants pour créer une seule molécule dissy-

(73) A. Ladenburg, *Ann. der Chem.*, 1909, t. **364**, p. 227. La première observation remonte à 1894, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 75.

(74) Le premier essai de ce genre a été imaginé par Louis Simon, *Bull. Soc. chim.* (3), 1894, t. **11**, p. 760, mais sans succès. — Voir l'abondante et intéressante bibliographie des essais ultérieurs dans le livre de M. Jaeger : *The principle of Symmetry*.

(75) G. Bredig, *Zeit. f. angew. Chem.*, 1923, t. **36**, p. 456.

(76) Ph. Guye et G. Drouginine, *Journ. Chim. phys.*, 1909, t. **7**, p. 97. — P. Curie, *Journ. phys.*, (3), 1894, t. **3**, p. 409.

(77) A. Cotton, *Journ. Chim. phys.*, 1909, t. **7**, p. 81 ; *Ann. Chim. Phys.*, (7), 1896, t. **8**, p. 373.

métrique, celle-ci ne pourrait être racémique, mais serait ou droite ou gauche. Elle pourrait orienter les synthèses dites asymétriques partielles qui suivraient, comme nous le constatons nous-même au laboratoire. De tous les problèmes que la dissymétrie suscite, la synthèse asymétrique absolue est évidemment à l'heure présente le plus passionnant.

Telles sont les principales étapes de la partie de la stéréochimie dont l'existence du pouvoir rotatoire a été le point de départ. A côté de cette stéréochimie des substances dissymétriques, il y en a tout une autre concernant les doubles liaisons non seulement du carbone, mais encore de l'azote avec le carbone et de l'azote avec l'azote; la représentation dans l'espace y a été également fructueuse. Je rappellerai seulement les noms des premiers travailleurs dans ce domaine : Wislicenus, Hantzsch et Verner.

Quel pas immense franchi depuis le jour où Gerhardt écrivait en 1856, en tête de ses généralités (78) sur la notation des formules :

« C'est un préjugé si généralement répandu qu'on peut par les formules chimiques, exprimer la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire le véritable arrangement de leurs atomes, que j'aurai peut-être de la peine à persuader du contraire quelques-uns de mes lecteurs »... et plus loin :

« Les formules chimiques n'expriment et ne peuvent exprimer que des rapports, des analogies; les meilleures sont celles qui rendent sensibles le plus de rapports, le plus d'analogies. »

Il ne faut jamais douter de la persévérance des hommes de science. Ces vues que Gerhardt croyait utopiques, ses successeurs se sont acharnés à les changer en réalités. Des conceptions de Gerhardt aux formules planes, il n'a fallu que quelques années: moins de 20 ans plus tard, les chimistes construisaient leurs formules dans l'espace.

La stéréochimie n'est pas rien qu'une ingénieuse métaphysique, comme le prétendait encore Wyrouboff, en 1901 (79). C'est une science solide.

Ce serait une banalité que de vouloir développer les services qu'a rendus la stéréochimie, puisque nous les cotoyons journellement. Quel est celui qui, étudiant un principe naturel ou même artificiel, ne suit pas avec la plus extrême attention l'existence ou la disparition du carbone asymétrique ou l'asymétrie de ses molécules, pour assurer à ses déductions toute leur subtilité et leur certitude? Qui ne décèle, s'il le faut, une asymétrie cachée par la racémie pour asseoir ses convictions et affirmer une constitution plutôt qu'une autre? La stéréochimie a certainement fait éviter bien des fois des tâtonnements, des hésitations et des fausses directions en orientant les investigations vers des solutions plus rapides et plus sûres. Par voie de conséquence, elle a indirectement facilité le travail des chercheurs vers les solutions utilitaires.

(78) Ch. Gerhardt, Traité de Chimie organique, 1856, t. **4**, p. 561.
(79) G. Wyrouboff, *Bull. Soc. fr. de minéral.*, 1901, t. **24**, p. 77.

Pourquoi les chimistes n'auraient-ils pas cru à la réalité de leurs molécules et de leurs atomes, pourquoi se seraient-ils méfiés de leurs méthodes alors qu'elles leur servaient journellement à transformer la matière de mille et mille manières, suivant les buts définis à l'avance dont les formules construites dans l'espace lorsque le besoin s'en faisait sentir, étaient le meilleur guide? Nous avons trop souvent rencontré dans notre pays le dédain de la représentation figurée; au contraire, il est bon que l'image vienne au secours de l'esprit ; il n'y a aucune déchéance à se construire des modèles, même imparfaits, s'ils sont un point d'appui solide pour la conception et il faut laisser à leur poursuite d'un absolu immédiat et à leurs vues, soi-disant supérieures, ceux qui nous reprochent ce terre-à-terre.

Les chimistes ont eu la joie de voir peu à peu entrer dans la réalité des physiciens, leurs atomes, leurs ions, leurs molécules, leurs valences, leurs structures dans l'espace, etc. Ils le doivent, non à une imagination désordonnée, mais à l'expérience accumulée. Parmi les conceptions chimiques, celle de l'atome de carbone asymétrique de Le Bel et Van't Hoff est une grande découverte. Il n'y a pas d'étudiant qui, dès la première ou la seconde leçon de chimie organique, n'entende les noms de Le Bel et Van't Hoff indissolublement liés à celui de Pasteur. N'est-ce pas là, la gloire la plus enviable que de savoir son nom transmis à une jeunesse éternellement renouvelée?

Le fait qu'aujourd'hui la notion du carbone asymétrique s'encastre comme un chapitre dans l'histoire plus générale de la dissymétrie n'en diminue nullement le mérite. Les nouveaux aperçus ne sont que l'épanouissement du germe fécond qu'est la théorie de Le Bel et Van't Hoff et nous devons nous attendre à de bien autres émerveillements.

La caractéristique de la plupart des travaux relatifs à la dissymétrie, c'est d'être surtout spéculatifs; à grand peine, peut-on citer quelques applications directes de séparations industrielles d'isomères optiques et, pourtant, la stéréochimie a suscité un nombre immense de travaux. C'est que ceux qui s'y sont adonnés, non préoccupés du but utilitaire, n'ont pu résister à l'attrait de la pure connaissance, dans laquelle tant de serviteurs de la science ont trouvé de nobles satisfactions.

LEÇONS ET CONFÉRENCES

A. — *Leçons de chimie professées en 1860 devant la Société chimique de Paris.*

80. L. Pasteur. — Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels (20 janv. et 3 fév. 1860). Lib. Hachette, Paris.

B. — *Conférences de la Société chimique de Paris.*

81. L. Pasteur. — Sur la dissymétrie moléculaire (22 déc. 1883). *Rev. Scient.* du 5 janv. 1884, t. **33**, p. 2-7. Volume 1 des conférences de la Soc. chimique. Discussions au sujet de cette conférence entre Pasteur, Wyrouboff et Jungfleisch. (Voir *Bull. Soc. chim.* (2), 1884, t. **41**, p. 209-233.)
82. J. A. Le Bel. — Le pouvoir rotatoire et la structure moléculaire, 1891 (*Rev. Scient.*, du 14 nov. 1891, t. **48**, p. 609-617; vol. 3 des conf. de la Soc. chim., 1889-1892).
83. Ph. A. Guye. — La dissymétrie moléculaire (*Rev. Scient.* du 27 fév. 1892, t. **49**, p. 265-275; vol. 3 des conférences de la Soc. Chim., 1889-1892).
    Ph. A. Guye. — Etude sur la dissymétrie moléculaire (*Ann. Chim. Phys.* (6), t. **25**, p. 145-226; 1892).
84. A. Werner. — Sur les composés métalliques à dissymétrie moléculaire, 24 mai 1912 (*Bull. Soc. Chim.* (4), 1912, t. **11**).
85. Sir William Pope. — Sur la dissymétrie moléculaire, 6 juin 1919 (*Bull. Soc. Chim* (4), 1919, t. **25**, p. 427).
86. Gab. Bertrand. — L'œuvre chimique de Pasteur, 22 déc. 1922 (*Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 133).
87. F. M. Jaeger. — Sur le pouvoir rotatoire des composés chimiques en rapport avec leur configuration moléculaire et la théorie des atomes dits asymétriques, 18 mai 1923. (*Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 853).
88. Ph. Landrieu. — Combinaisons doubles et cristaux mixtes. Racémiques et pseudo-racémiques. (*Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1217-1241).
89. Em. Bourquelot. — La synthèse des glucosides à l'aide des ferments. Conf. faite devant la Soc. chimique de France, le 9 mai 1913 (*Bull. Soc. Chim.* (4), 1913, t. **13**).

C. — *Conférences faites au laboratoire de Friedel,* t. **4**, 1893-1894. Libr. Carré.

90. P. Freundler. — La stéréochimie du carbone et ses applications.
91. A. Werner. — Sur la stéréochimie de l'azote.

92. GRINER. — Sur quelques cas d'isomérie dans la série en C[6].
93. THOMAS-MAMERT. — Sur l'application de la stéréochimie aux réactions internes entre les radicaux éloignés d'une même molécule.

D. — *Conférences faites au laboratoire de M. Haller.*

94. A. WERNER. — Les phénomènes d'isomérie en chimie inorganique (1906); 1908, t. **3**, des conf. du lab. Haller, p. 5 (*Rev. gén. Sciences*, 1906, t. **17**, p. 538-546).
95. E. BOURQUELOT. — Sur la synthèse biochimique et en particulier sur celle des disaccharides. Actualités de chimie contemporaine, 1re série, p. 179, 1922 (*Rev. gén. Sciences*, 1920, t. **31**, p. 745-752).

E. — *Conférence à la Société d'encouragement.*

96. E. JUNGFLEISCH. — Sur la reproduction artificielle de matières organiques d'origine animale et d'origine végétale (*Bull. Soc. d'Encour.* (3), 1883; t. **10**, p. 218; *Mon. Scient. Quesneville*, 1883, t. **25**, p. 851).

97. V. MEYER. — Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung. (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 567).
Conférence faite devant la Société chimique allemande. Dans cette conférence, l'auteur dit qu'il a introduit le mot de stéréochimie depuis deux ans.

98. Em. FISCHER. — Synthesen in der Zuckergruppe. Conférence faite devant la Société chimique de Berlin, le 23 juin 1890 (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 2114-2141).
L. SIMON. — La théorie du carbone asymétrique et les derniers travaux de M. Em. Fischer (*Mon. Scient. Quesneville*, 1893, t. **41**, p. 81-1061; 87-215).
Cet article est une belle mise au point des travaux de Fischer sur les sucres.
99. P. WALDEN. — Revue sur l'inversion optique des composés organiques (Inversion de Walden) (*J. Chim. phys.*, 1911, t. **9**, p. 160-197).
P. WALDEN. — Optische Umkehrerscheinungen. Wieweg und Sohn. Braunschweig.
J. A. LE BEL. — Observations théoriques sur l'inversion de Walden (*J. Chim. phys.*, 1911, t. **9**, p. 323).

LIVRES DIVERS

100. VAN'T HOFF. La chimie dans l'espace. Rotterdam. P. M. Bazendijk, 1875. — Edition allemande : Die Lagerung des Atome im Raume (traduite par Hermann). Préface de Wislicenus. Braunschweig, F. Wieweg u. Sohn, 1877. 2e édition en 1894; 3e édition en 1908.

101. Dix années dans l'histoire d'une théorie. 2e édition de la Chimie dans l'espace. Rotterdam, P. M. Bazendijk, 1887.

102. Stéréochimie. Nouvelle édition de dix années dans l'histoire d'une théorie (rédigée par W. Meyerhoffer), Paris, G. Carré, 1892. — Edition allemande chez F. Deuticke, Leipzig und Wien.

103. Ed. G. Monod. — Stéréochimie. Gauthier-Villars, Paris, 1895.

104. P. Freundler. — La stéréochimie. Collection Scientia, C. Naud, Paris, 1899.

105. R. Douris. — Etats isomériques et polymériques des corps composés. L. Maretheux, Paris, 1914.

106. R. Douris. — Les progrès récents eu stéréochimie (*Bull. Sciences Pharmacol.*, 1919, t. **26**, p. 325-339, 374-394, 424-438.

107. A. Werner. — Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie. Vieweg u. Sohn, Braunschweig. Multiples éditions depuis 1905.

107A. A. Werner. — Lehrbuch der Stereochemie. Iena, 1904.

107B. A. Werner. — Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz. (Vierteljahrsschrift der Zürcher naturforsch. Gesellschaft, 1891, t. **36**, p. 1.

108. Hantzsch. Précis de stéréochimie. Traduction française par Ph. A. Guye et M. Gautier avec note additionnelle de A. Werner. Carré, Paris, 1896.

109. J. Wislicenus. — Ueber die raümliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch isomeren Verbindungen. — Abhand. der K. Sächs. Ges. der Wissenchaftl. math. phys. Klasse, t. **19**, p. 1. Tirage à part chez S. Hirzel à Leipzig, 1887.

110. C. A. Bischoff et P. Walden. — Handbuch der Stereochemie. H. Bechhold. Frankfurt A. M. 1894.

111. E. Wedekind. — Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes. Weit et Cie, Leipzig, 1899. 2e édition 1907.

112. Sir William Pope. — Ou molecular Configuration and optical Activity. Institut international de chimie Solvay. Réunion de Bruxelles, 1922.

113. F. M. Jaeger. — Lectures on the principle of Symmetry and applications in ail natural Sciences. Company « Elsevier », Amsterdam, 1re édition 1917; 2e édition 1919. — Une traduction française doit paraître tout prochainement.

114. Alfred W. Stewart. — Stereochemistry. Longmans, Green et Co, London. 1re édition 1907, 2e édition 1919.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 DÉCEMBRE 1924.

Présidence de M. DELÉPINE, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Louis-Georges BOURGOIN, professeur à l'Ecole polytechnique de l'Université, 228, rue Saint-Denis, à Montréal, Canada.

M. Jean-Emile-Marie FLAHAULT, prolesseur à l'Ecole polytechnique de l'Université, 228, rue Saint-Denis, à Montréal, Canada.

M. W. R. VEAZEY, professeur of physical chemistry, Cleveland, Ohio, U. S. A.

M. E. VAILLANT, pharmacien, 19, rue Jacob.

M. VESTERMAN, ingénieur-chimiste, docteur de l'Université de Liége, 43, rue Condorcet, à Dijon.

M. LEMOIGNE, chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, boulevard Louis-XVI, à Lille.

LE DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE GÉNÉRALE DE LA SORBONNE, 1, rue Victor-Cousin, Paris 5e.

L'ASSOCIATION DES ÉLÈVES DE L'INSTITUT DE CHIMIE APPLIQUÉE, 1, rue Pierre-Curie, à Paris.

RECKITTS (FRANCE) LIMITED, 4, place Carnot, à Choisy-le-Roi.

MM. François BARBARIN, Henri BELLENOT, Arnold BORLOZ, Jean FAURAX, André HUSSON, Valter PFEIFFER, Gustave ROY, WILLIG, ingénieurs-chimistes à la Société Chimique des Usines du Rhône, à Lyon.

MM. Henri BERTHIER, Jean LADRETTE, ingénieurs-chimistes à la Société Rhodiaseta (Société chimique des Usines de Rhône), à Roussillon.

Est proposé pour être membre titulaire :

M. J. ESCHER-DESRIVIÈRES, 235, rue du Faubourg-Saint-Honoré, à Paris, présenté par MM. DEBIERNE et MOUREU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Recherches sur la laccase, thèse de doctorat ès sciences naturelles de M. P. Fleury.

La genèse de l'amidon dans les céréales, de H. Belval.

Fenómenos de transporte eléctrico en un hidrosol de oxido férrico de H. Puiggari.

Variaciones de salinidad y oxigeno disuelto en el agua de mar de la bahia de Algeciras, de A. Gila y Esteban.

Recherches sur l'aptitude migratrice du radical α-naphtyle.

M. E. Luce, en étudiant les aptitudes migratrices du radical α-naphtyle, vis-à-vis du phényle, n'a pas obtenu de résultat par la méthode des iodhydrines. Les iodhydrines des deux carbures éthyléniques, le phényl-α-naphtyléthylène dissymétrique $C^{10}H^7(C^6H^5)C{=}CH^2$ et le phényl-α-naphtylpropylène $C^{10}H^7(C^6H^5)C{=}CH{-}CH^3$, traitées par NO^3Ag ou HgO, régénèrent simplement le carbure initial.

Dans le but d'y appliquer la méthode de désamination semi-pinacolique décrite récemment par Mc Kenzie et Roger (1), l'amino alcool, le 2-phényl-2-α-naphthylaminoéthanol

$$\begin{matrix} C^{10}H^7 \searrow \\ C^6H^5 \nearrow \end{matrix} C(OH){-}CH^2{-}NH^2$$

a été préparé par condensation de l'aminoacétophénone, sous forme de chlorhydrate, avec $\alpha{-}C^{10}H^7MgBr$.

La base ainsi obtenue est fusible à 161°, son chlorhydrate fond en se décomposant à 244°; son chloroplatinate se décompose à 187°. L'action de NO^2H sur la base donne une cétone, fusible à 56°,5-57°, qui correspond, soit à l'α-naphtylbenzylcétone (I) par migration du groupe C^6H^5, soit à l'α-naphtylacétophénone (II) par migration du groupe $\alpha{-}C^{10}H^7$.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \searrow \\ C^{10}H^7 \nearrow \end{matrix} C(OH){-}CH^2{-}NH^2 + NO^2H \rightarrow$$

$$\begin{matrix} C^6H^5 \searrow \\ C^{10}H^7 \nearrow \end{matrix} C(O{-}){-}CH^2{-} \rightarrow N^2 + 2H^2O + C^{10}H^7{-}CO{-}CH^2{-}C^6H^5 \qquad (I)$$

$$\begin{matrix} C^6H^5 \searrow \\ C^{10}H^7 \nearrow \end{matrix} C(OH){-}CH^2{-}NH^2 + NO^2H \rightarrow$$

$$\begin{matrix} C^6H^5 \searrow \\ C^{10}H^7 \nearrow \end{matrix} C(O{-}){-}CH^2{-} \rightarrow N^2 + 2H^2O + C^6H^5{-}CO{-}CH^2{-}C^{10}H^7 \qquad (II)$$

D'après un travail de Graebe et Bungener (2), décrivant une

(1) Mc Kenzie et Roger, *Journ. chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 844.
(2) Graebe et Bungener, *D. ch. G.*, 1879, t. **12**, p. 1078.

naphthylbenzylcétone, fusible à 57°, on serait tenté de conclure à la migration du groupe phényle comme dans la réaction I. En réalité, en condensant le chlorure de phénylacétyle avec le naphtalène, selon la méthode de Friedel et Crafts, employée par les auteurs, on obtient deux naphtylbenzylcétones, l'α, cristallisant en paillettes feutrées, incolores, fusibles à 64°,5-65°, la β, cristallisant en petits prismes trapus, fusibles à 99°,5. Pour attribuer d'une façon certaine, à chacune des cétones obtenues ainsi, sa véritable forme isomérique, la synthèse de la cétone α a été également effectuée en condensant l'aldéhyde phénylacétique avec l'α-$C^{10}H^{7}MgBr$ et oxydant l'alcool; le produit ainsi préparé est fusible à 64°,5-65°.

Ainsi, les points de fusion de l'α-naphtylbenzylcétone et de la cétone obtenue dans la désamination semi-pinacolique du 2-phényl-2-α-naphtylamino-éthanol sont nettement différents. Par conséquent, le produit de transposition n'est certainement pas l'α-naphtylbenzylcétone; ce ne peut être que la cétone isomère, l'α-naphtylacétophénone, formée avec migration du radical α-naphtyle.

Conclusions. — 1° Dans la désamination semipinacolique du 2-phényl-2-α-naphthylaminoéthanol, il y a migration, probablement exclusive, du radical α-naphtyle ce qui démontre que l'aptitude migratrice de ce radical est nettement supérieure au phényle.

2° Le radical α-naphtyle possédant, par rapport au phényle, une capacité affinitaire de 8,83, d'après les travaux de Skraup et Freundlich, ce résultat confirme la concordance, déjà signalée par MM. Tiffeneau et Orékhoff (1) entre les aptitudes migratrices des radicaux cycliques et leurs capacités affinitaires.

3° Les deux benzylnaphtylcétones α et β ont été isolées à l'état pur dans l'action du chlorure de phénylacétyle sur le naphtalène. Le corps obtenu par Graebe et Bungener dans cette réaction était donc un mélange et doit être rayé de la littérature chimique.

SÉANCE DU VENDREDI 9 JANVIER 1925.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

Assemblée générale.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre titulaire :

M. J. ESCHER-DESRIVIÈRES, 235, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. BACHALARD, 32, rue Kléber, à Levallois (Seine), présenté par les ETABLISSEMENTS KUHLMANN et M. Ch. MOUREU.

(1) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1924, t. 35, p. 924.

M. le Dr Servantie, Dr en pharmacie, chef-adjoint du laboratoi de Biologie de l'hôpital Saint-André, 28, rue Castillon, à Bordeau présenté par MM. Barthe et Golse.

M. Georges Karl, ingénieur-chimiste, docteur ès sciences ‹ l'Université de Genève, 54 *bis*, rue Castel, à Fontenay-sous-B‹ (Seine), présenté pur MM. Landrieu et Dufraisse.

M. Favorsky, professeur à l'Université de Petrograd, laboratoi chimique.

Mme Venus Daniloff, chimiste diplômée de l'Université ‹ Petrograd;

Mme Zalewsky-Kirardine, chimiste diplômée de l'Université ‹ Petrograd.

Présentés par MM. Fourneau et Tiffeneau.

M. Nicolas Waliaschko, professeur de chimie à l'Institut tecl nologique de Khavkolf, Russie, présenté par M. Korschun ‹ Mme C. Roll.

Élections.

MM. Duchemin et Lepape sont nommés vice-présidents po deux ans.

MM. E. André, Frossard, Jolibois, Valeur, Wahl, so nommés membres du Conseil pour trois ans.

MM. Battegay, G. Dupont, Flusin, Grignard, Hackspill, Pasca sont nommés membres du Conseil non résidants pour trois an

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 19 DÉCEMBRE 1921.

Présidence de M. Sisley, président.

Sur le dibutanal et l'α-éthyl-β-propylacroléine.

MM. Grignard et Vesterman ont appliqué au *n*-butanal l méthode de condensation en système biphasé étudiée antérieure ment par M. Grignard et divers élèves. On introduit, peu à peu une solution de potasse à 15 0/0 dans la solution éthérée d butanal violemment agitée et refroidie. Ils ont obtenu ainsi l dibutanal avec un rendement d'environ 75 0/0.

Celui-ci se déshydrate facilement par lente distillation eu pré sence d'une trace d'iode et donne l'α-éthyl-β-propylacroléine, déj connue.

Ces deux corps réagissent normalement avec de bons rendement sur les organomagnésiens et donnent : le premier, des glycol bisecondaires; le second, des alcools secondaires α-éthyléniques.

Ces derniers sont déshydratés quantitativement par passage su

de l'alumine vers 300° et transformés en hydrocarbures diéthyléniques à doubles liaisons conjuguées.

Une note détaillée paraîtra prochainement dans le *Bulletin*.

M. A. Seyewetz communique un travail fait en collaboration avec MM. A. et L. Lumière, sur le sujet suivant : *Contribution à l'étude de l'image latente photographique et de son développement après fixage.*

Il rappelle que le développement après fixage s'effectue en plein jour, après avoir dissous, dans l'hyposulfite de soude, la totalité du sel haloïde d'argent non impressionné par la lumière, sur une plaque transparente qui ne laisse apercevoir, même avec les grossissements les plus forts, la moindre trace d'image. Celle-ci peut être mise en évidence par un développateur physique renfermant un sel d'argent soluble et un révélateur organique.

Jusqu'ici, pour obtenir une image présentant les mêmes détails que dans le développement ordinaire avant fixage, il fallait une durée d'exposition environ dix fois plus grande qu'avec le développement ordinaire et fixer dans une solution très diluée d'hyposulfite de soude, ce qui prolongeait beaucoup la durée de l'opération.

Les auteurs ont recherché les causes de destruction de l'image latente et ont trouvé que deux facteurs devaient être incriminés, le bain de fixage et l'eau de lavage.

Ils ont reconnu que pour réduire au minimum l'attaque de l'image latente par le bain de fixage, il fallait employer une solution d'hyposulfite de soude à 30 0/0 additionnée de 10 cc. d'ammoniaque à 21 B^{é} par litre et laisser la plaque dans le fixateur pendant le temps juste nécessaire au fixage. Les alcalis caustiques et le phosphate trisodique produisent le même résultat, les alcalis carbonatés, les sulfites alcalins sont moins efficaces. Dans ces conditions, on peut obtenir une image normalement détaillée en ne prolongeant pas sensiblement plus la durée d'exposition que dans le développement ordinaire.

L'eau de lavage dissout à la longue l'image latente. Cette dissolution n'est pas due aux sels dissous dans l'eau, ni à une hydrolyse superficielle de la gélatine qui éliminerait l'image formée à la surface, car elle se produit aussi bien avec de l'eau distillée que si l'on tanne préalablement la couche, ou même si l'on forme l'image au fond de la couche en exposant la plaque par le dos.

En alcalinisant l'eau de lavage on ralentit la destruction de l'image latente, par contre, on l'accélère en l'acidulant.

Pour le développement physique de la plaque fixée, les auteurs emploient soit une solution de sulfite d'argent dans le sulfite de soude additionnée de paraphénylène diamine, soit une solution de sulfite de mercure dans le sulfite de soude en présence de méthylparamidophénol, révélateurs physiques dont ils ont indiqué antérieurement la composition.

M. Seyewetz décrit ensuite les diverses phases de développement d'une image préalablement fixée en montrant, par des microphotographies, l'aspect microscopique des grains d'argent pendant les

diverses phases de l'opération après des durées de développement variant de 1 heure à 48 heures. L'image est dichroïque et présente l'aspect d'un cliché au collodion.

Les grains qui sont d'abord considérablement plus petits que dans le cas du développement avant fixage grossissent peu à peu, à mesure qu'on prolonge le développement. Ces grains, de forme très régulière, se nourrissent à la façon des cristaux mais en conservant toujours leur uniformité de volume ce qui les distingue des grains très irréguliers qui prennent naissance dans le développement ordinaire avant fixage,

Les éléments ainsi formés tendent à affecter une section hexagonale et paraissent se comporter comme de véritables cristaux. Dans le développement ordinaire, les plaques lentes dont les grains de bromure d'argent sont notablement plus petits que ceux des plaques rapides, donnent des images dont les grains d'argent présentent de grandes différences avec ceux des plaques rapides. Dans le développement après fixage, les grains de ces deux qualités de plaque conservent le même diamètre. La grande transparence des épreuves convient mal à leur utilisation comme négatifs pour le tirage des positifs, aussi est-il préférable de les renforcer. On peut employer pour cela les divers modes de renforcement habituels.

Les auteurs ont pensé, tout d'abord, que le principe du développement après fixage pouvait se rattacher à un phénomène physique et consistait en une attraction progressive de l'argent réduit provenant du révélateur par les germes qui prennent naissance par l'action de la lumière sur la surface sensible. Ils ont reconnu que la précipitation de l'argent sur les germes ne se produit pas quand on remplace le révélateur organique par un réducteur tel que le formol n'ayant pas de propriétés développatrices; mais cette précipitation a lieu si l'on traite les germes par un révélateur photographique avant de les soumettre à l'action du mélange de sel d'argent soluble et de formol.

Les germes n'existent pas primitivement à l'état métallique. Ils sont constitués par une modification du bromure d'argent dont la nature n'est pas déterminée. Ce composé n'acquiert de pouvoir électif pour l'argent que s'il a été préalablement traité par un réducteur organique renfermant la fonction développatrice.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 24 DÉCEMBRE 1924.

Présidence de M. DERRIEN, *président.*

MM. M. GODECHOT et A. RAYNAUD, font part à la Société chimique des premiers résultats de leurs analyses sur le pétrole de Gabian (Hérault).

Acide sulfureux, phosphate d'ammoniaque et fer.

M. FONZÈS-DIACON expose ce qui suit :

Mes recherches sur la composition des sulfiphosphates d'ammoniaque, produits œnologiques obtenus en saturant par SO^2 des solutions légales de PO^4Am^2H, m'ont montré qu'à partir d'une certaine concentration, il se formait, plus ou moins rapidement, des cristaux de PO^4AmH^2, démontrant d'une façon indiscutable l'existence dans ces solutions de bisulfite d'ammoniaque, sel dont l'emploi en vinification est interdit.

Par des essais nouveaux, j'ai pu établir qu'en saturant par SO^2 des solutions dont la concentration en PO^4Am^2H est inférieure à 275 gr. 0/00 les cristaux de PO^4AmH^2 ne se montrent pas après quelques mois, même pendant l'hiver.

A partir d'une concentration de 300 gr. 0/00 de PO^4Am^2H, les cristaux apparaissent une demi-heure environ après la saturation.

Enfin, pour une concentration de 320 gr. PO^4Am^2H par litre, les cristaux se forment pendant la saturation même, en grande abondance.

Les solutions saturées augmentent d'environ un dixième de leur volume; la teneur en anhydride sulfureux peut atteindre 216 gr. par litre de liqueur saturée, pour la mise en œuvre de 275 gr. PO^3Am^2H par litre pendant l'été.

Si on veut obtenir une teneur plus élevée en SO^2, il faut augmenter la concentration en PO^4Am^2H, mais alors apparaissent les cristaux de PO^4AmH^2, de sorte que la teneur de la solution en P^2O^5 et NH^3 ne correspond plus à la formule PO^4Am^2H, mais présente sur celle-ci un excès d'ammoniaque s'élevant avec la concentration, excès qui pourra faire penser à un expert que le fabricant de ce produit a employé du PO^4Am^3, produit interdit par le décret du 21 août 1921 (1).

J'ai signalé, dans un article paru aux *Annales des Falsifications*, que les saturateurs où s'effectuent ces sulfi-phosphates d'ammoniaque ne devaient pas être en un métal attaquable par l'acide sulfureux, tel que le fer, car des hydrosulfites prennent alors naissance qui, très rapidement, se décomposent en S précipité et sulfates.

D'un de ces produits, préparé dans un saturateur en fer et conservé en bonbonne de verre de 12 litres, j'ai pu retirer au bout d'un an une masse cristalline pesant plus de 1 kg. constituée par de superbes cristaux de sulfate ferreux-ammonique recouverts de soufre précipité et baignant dans une solution de PO^4Am^2H fortement acide.

C'est là un mode de préparation de ce sel qui, à ma connaissance, n'a pas encore été signalé.

(1) Cette interprétation lui paraîtra justifiée par la publicité de certains fabricants qui déclarent que leur produit est à base d'anhydride sulfureux libre et non de bisulfite.

Détermination des courbes d'ébullition et de rosée des mélanges d'acide chlorhydrique et d'eau sous la pression de 760 mm. de mercure; par MM. E. CARRIÈRE et ARNAUD.

Les points de la courbe d'ébullition sont déterminés en analysant les mélanges d'acide chlorhydrique et d'eau soumis à l'ébullition. La température d'ébullition est obtenue en plongeant le réservoir dans le mélange liquide.

La température de rosée est déterminée en plongeant le réservoir du thermomètre dans la vapeur à la hauteur de la tubulure latérale du ballon de Würtz servant aux expériences.

Les points de la courbe de rosée correspondant à des mélanges liquides d'acide chlorhydrique et d'eau renfermant plus de 21 0/0 d'acide chlorhydrique sont déterminés en recevant les vapeurs d'acide chlorhydrique dans un volume connu de soude titrée. On détermine, d'autre part, par pesée directe, le poids de vapeur condensée dans la soude, les points de la courbe de rosée correspondant à des mélanges liquides d'acide chlorhydrique et d'eau renfermant moins de 21 0/0 d'acide chlorhydrique sont déterminés en condensant les vapeurs par un réfrigérant à eau et analysant le liquide de condensation.

Les courbes d'ébullition et de rosée sont tangentes pour la température maximum d'ébullition soit 110°, la concentration en acide chlorhydrique étant 20,15 0/0.

Comme travaux présentant quelque relation avec le leur les auteurs mentionnent le mémoire de Lord Rayleigh (6e série, t. **4**, p. 531) et la thèse de M. Yannakis (Faculté des Sciences de Paris, année 1924, p. 52).

MM. E. CANALS et R. GENERET ont repris la question de la pureté de l'eau distillée en biologie. Dernièrement, LASSIEUR et GIRARDET démontraient que la *bidistillation* de l'eau, si souvent préconisée en biologie, n'est pas un critérium de purification des eaux distillées lorsqu'on opère dans un appareil tout en verre.

D'après ces auteurs, l'eau obtenue est de 3 à 7 fois plus altérée que celle dont on est parti.

E. CANALS et R. GENERET, en partant de l'eau distillée ordinaire des laboratoires de la Faculté de Pharmacie, la distillant d'abord en présence d'un mélange oxydant ($SO^4H^2 + Cr^2O^7K^2$ en légères proportions) dans un appareil en verre dur, et redistillant l'eau ainsi obtenue, en présence de traces de baryte, ont obtenu une eau de moins en moins riche en électrolytes, à la condition d'effectuer les mesures sur l'eau à la sortie du réfrigérant. (Voir tableau I.)

Mais, si on abandonne l'eau distillée dans un ballon en verre (même dur comme le Pyrex), pendant quelque temps, l'eau distillée provenant du milieu alcalin attaque plus rapidement et plus fortement le verre que l'eau provenant du milieu oxydant et acide. (Voir tableaux II et III.)

TABLEAU I.

	P_H	Conductibilité en ω-cm.
Eau distillée de départ...........	6,2	5,6 × 10^{-6} à 15°
Eau distillée provenant d'un milieu oxydant et acide, prélevée à la sortie du réfrigérant...........	6,2	2,5 × 10^{-6} à 15°
Eau redistillée provenant d'un milieu alcalin [(BaOH)²] prélevée à la sortie du réfrigérant.......	6,4	1,9 × 10^{-6} à 15°

TABLEAU II.

	P_H	Conductibilité en ω-cm.
Eau distillée de départ...........	6,3	8,9 × 10^{-6} à 15°
Eau distillée provenant d'un milieu oxydant et acide, prélevée après un séjour de 30 min. dans un ballon Krasua (temp. 15°)......	6,3	3 × 10^{-6} à 15°
Eau redistillée provenant d'un milieu alcalin, et ayant séjourné 30 min. dans un ballon Krasna.	6,5	4,3 × 10^{-6} à 15°

TABLEAU III.

	P_H	Conductibilité ω-en cm.
Eau distillée de départ...........	6,3	10,2 × 10^{-6} à 15°
Eau distillée provenant d'un milieu oxydant et acide, prélevée à la sortie du réfrigérant...........	6,3	2,1 × 10^{-6} à 15°
Idem, après un séjour de 30 min. dans Pyrex..................	6,3	2,2 × 10^{-6} à 15°
Eau redistillée provenant d'un milieu alcalin, prélevée à la sortie du réfrigérant...........	6,5	2 × 10^{-6} à 15°
Idem, après un séjour de 30 min. dans Pyrex..................	6,5	2,6 × 10^{-6} à 15°

TABLEAU IV.

		Eau distillée de départ		A la sortie du réfrigérant		Après 30 min. de séjour dans le ballon		Après 24 heures de séjour		Après 3 jours		Après 5 jours	
		PH	c en 10^{-6} ω	PH	c en 10^{-6} ω	PH	c en 10^{-6} ω	PH	c en 10^{-6} ω	PH	c en 10^{-6} ω	PH	c en 10^{-6} ω
Eau provenant d'un milieu oxydant et acide.	Ballon ordinaire.	6	5,2	6	2,1	6	2,3	6	3,5	6	4,7		
	Pyrex	5,9	3,8	5,9	2,2	5,9	2,3	5,9	2,6	5,9	3	5,9	3,2
Eau provenant d'un milieu alcalin.	Ballon ordinaire.	6	5,2	6	2,2	6,2	4,8	6,5	7,1	6,6	10		
	Pyrex	2,9	3,8	6,2	2	6,2	2,7	6,2	3	6,2	3,2	6,2	3,4

La redistillation, en présence d'agents oxydants acides ou d'agents alcalins, diminue la conductibilité de l'eau, dans les conditions d'expérience indiquées.

L'eau distillée issue du milieu alcalin s'enrichit pendant la distillation en ions OH; elle attaque, à froid, plus rapidement le verre que l'eau issue du milieu oxydant acide.

Si le verre du ballon utilisé pour la conservation est en verre ordinaire, la différence d'attaque entre l'eau distillée d'un milieu alcalin et l'eau distillée issue d'un milieu acide s'accentue de plus en plus avec la durée de la conservation; avec des ballons Pyrex, les différences sont bien moindres, mais du même ordre. (Voir tableau IV.)

La conservation d'une eau distillée pure sensiblement neutre doit se faire en flacons paraffinés.

MM. E. Canals et M. Mousseron montrent que, contrairement à ce que pensait Duclaux, la gomme adragante et la gomme arabique doivent leur pouvoir émulsif à la propriété d'abaisser la tension superficielle de l'eau dans l'émulsion huile-eau. La gomme adragante est un émulseur supérieur à la gomme arabique, parce qu'elle abaisse la tension superficielle de l'eau, plus fortement encore que cette dernière. La viscosité, parmi les conditions de stabilité des émulsions, n'est que d'importance secondaire.

Les viscosités ont été mesurées à l'aide du viscosimètre d'Ostwald en opérant à la température constante, et les tensions superficielles ont été prises à l'aide du compte-gouttes de Duclaux, mais en opérant d'abord dans le milieu air, puis dans le milieu huile, milieu dans lequel les résultats obtenus sont les plus constants et les plus suggestifs.

Renouvellement du Bureau :

Président	MM. Carrière.
Vice-présidents....	Canals, Mlle Cauquil.
Secrétaire.........	Raynaud.
Secrétaire-adjoint..	Bédos.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 20 DÉCEMBRE 1924.

Étude de la réaction de As^2O^3 sur MnO^4H.

M. Travers rappelle que la réduction de MnO^4H par As^2O^3 ne conduit pas à l'oxyde MnO, on obtient à la fois un sel manganique (Mn^2O^3) et un précipité colloïdal de MnO^2. La proportion de MnO^2 croît quand l'acidité décroit.

En milieu HF, on se rapproche très sensiblement de la réduction en Mn^2O^3, ce qui rend le virage beaucoup plus net.

Pour obtenir MnO, il faut *un excès de réducteur*, et une température voisine de 100°; on réalise ces conditions en versant MnO^4H dans une liqueur acide de As^2O^3, portés à l'ébullition.

Mécanisme de l'oxydation du Mn en MnO^4H par le procédé de Proctor Smith ($NO^3Ag + S^2O^8(NH^4)^2$.

M. Travers a pu isoler dans l'étude de la réaction du NO^3Ag sur le persulfate, le composé $3\,Ag^2O^2.NO^3Ag$.

Ce composé est détruit à chaud par les acides NO^3H, SO^4H^2 avec dégagement d'oxygène *ozonisé*. Il oxyde *immédiatement à froid*, MnO en MnO^4H, en milieu faiblement acide ($<$ 10 0/0). L'oxydation est due à l'ozone produit.

Les solutions de persulfate *seul* chauffées en milieu HF, donnent un dégagement *d'ozone très abondant;* elles permettent donc d'oxyder directement MnO en MnO^4H, *sans NO^3Ag*.

Il en est de même en milieu PO^4H^3, AsO^4H^3 (concentr. $<$ 20 0/0).

En milieu nitrique ou sulfurique (acidité $<$ 10 0/0), il précipite au contraire un oxyde de manganèse.

L'oxydation *totale* en MnO^4H par l'ozone est possible seulement quand le sel *manganique* intermédiairement formé est stable, dans les conditions d'acidité utilisées ; c'est le cas de MnF^3, $(PO^4H^2)^3Mn$, $(AsO^4H^2)^3Mn$. Cette oxydation en MnO^4H n'est pas en effet instantanée et le sel manganeux non oxydé réduit MnO^4H d'abord formé; si le produit de réduction est un oxyde du type MnO^2 ou Mn^3O^4 (réaction de Guyard; milieu faiblement nitrique ou sulfurique), l'oxydation ultérieure en MnO^4H devient impossible.

Un mémoire sur cette question sera adressé au *Bulletin;* les applications si importantes de ces réactions y seront étudiées.

État chimique du phosphorogène dans les sulfures phosphorescents, par A. A. Guntz.

La phosphorescence des corps solides est liée à une trace de métal étranger dit : phosphorogène.

L'état chimique de ce métal dépend du milieu solide où il est dissous. On peut par exemple le supposer à l'état d'oxyde lorsque le corps phosphorescent est un oxyde ; dans le cas particulier des sulfures phosphorescents le milieu diluant étant un mélange de sulfure, oxyde et sels alcalins, le métal étranger n'est pas obligatoirement sous forme de sulfure. La recherche de son état chimique n'est pas aisée dans le cas habituel lorsque l'impureté phosphorogène est à l'état de trace intime (10^{-4} à 10^{-5}).

Le sulfure de zinc à phosphorogène manganèse et chlorures alcalins, où la concentration en manganèse est assez élevée (1 0/00 et 1 0/0) permet une étude de ce problème. Il est à présumer que le manganèse se trouve à l'état de chlorure, cette opinion s'appuie :

1° Sur la coloration rose de la dissolution solide (MnS étant vert);

2° Sur la présence de chlorure de manganèse soluble (environ moitié de la quantité ajoutée à la préparation) ;

3° Sur les mesures de susceptibilité magnétique : le chlorure de manganèse et le sulfure de manganèse ont des susceptibilités magnétiques très différentes.

En calculant la susceptibilité du mélange $ZnS + MnS$ ou $ZnS + MnCl^2$, les valeurs expérimentales concordent mieux avec la deuxième formule.

La plus grande partie tout au moins du manganèse se trouve donc sous la forme de chlorure et la question suivante se pose : la petite quantité de sulfure de manganèse qui existe représente-t-elle seule la partie active au point de vue photoluminescence?

D'une façou générale, on peut se demander si le phosphorogène ne se partage pas toujours en une fraction active et une fraction inactive.

Les doses de phosphorogène réellement actives ne correspondent pas nécessairement à celles ajoutées dans la préparation, et il est prudent de tenir compte de cette possibilité dans les conclusions que l'on serait amené à tirer d'une étude où la concentration du phosphorogène est la variable principale.

Constantes d'affinité de quelques bases organiques.

M. Bourgeaud présente en son nom et au nom de M. Dondelinger le résultat de leurs recherches sur les constantes d'affinité de quelques ions organiques. Les 27 anions étudiés dérivent de l'aniline, de la beuzylamine et surtout de l'indanylamine. En étudiant l'hydrolyse des chlorhydrates de ces bases, et en déterminant expérimentalement le p_H de ces solutions, les auteurs ont pu calculer les constantes d'affinité. Les résultats obtenus s'interprètent qualitativement, et mettent en relief que le radical indanyle est dans tous les cas un radical négativant ; alors que le radical CH^3 est tantôt positivant et tantôt négativaut, et que le radical C^2H^5 spécifiquement positivant a une inlluence d'autant plus grande qu'il est substitué à un atome d'hydrogène d'une molécule plus légère. De plus, la substitution du radical indanyle à un atome d'hydrogène dans une famille d'amines isomères ne change pas l'ordre de classement de ces amines. Les auteurs confirment en d'autres cas une remarque déjà faite par Walker : à savoir que la substitution en para d'un radical CH^3 ne change pas la constante d'affinité. Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

Renouvellement du Bureau.

Sont nommés :

Président.........	MM.	Guntz.
Vice-Président.....		Bourion.
Secrétaire		Courtot.

Société Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 13 DÉCEMBRE 1924.

MM. L. Hackspill et R. Grandadam : *Sur le déplacement des métaux alcalins par le fer.* — Le fer décompose dans le vide tous les sels minéraux des métaux alcalins, en général à des températures voisines du point de fusion du sel.

On peut recueillir le métal alcalin avec tous les sels, sauf avec les chlorures, bromures, iodures, où le rendement étant faible, il ne peut être mis en évidence que par l'hydrogène dégagé par son action sur l'eau ; avec les sulfates, carbonates, cyanures, fluorures, le rendement est bon.

Avec la potasse nous avons obtenu dès 600° dans le vide du métal alcalin suivant la réaction :

$$3MOH + 2Fe \rightleftarrows Fe^2O^3 + 3M + 3H$$

avec un rendement élevé ; alors que Gay Lussac et Thénard n'avaient

$$4MOH + 3Fe \rightleftarrows Fe^3O^4 + 4M + 2H^2$$

qu'au rouge blanc, c'est-à-dire à des températures plus élevées, que 1000°.

Au-dessous du rouge blanc ils n'avaient que de la potasse qui se volatilisait.

M. G. Hugel : *Sur les substances tautomères du caractère céto-énolique.*

(Un rapport détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*).

MM. H. Stassano et A. P. Rollet : *Influence de la pasteurisation sur les gaz dissous dans le lait.* — Les auteurs emploient le vide pour l'extraction des gaz dissous dans le lait. Ayant mis au point une technique, ils l'expliquent et constatent l'influence des traitements mécaniques et du chauffage du lait sur la composition des gaz qui sont extraits.

M. Maurice Nicloux expose les considérations théoriques qui permettraient de fixer une limite à la sensibilité de la méthode dite au sang pour le *dosage de l'oxyde de carbone.* L'expérience prouve, et ceci fera l'objet d'une prochaine communication, que la limite ainsi fixée du point de vue théorique est largement dépassée.

M. A. P. Rollet : *Recherches sur l'électrolyse en courant alternatif.* — Etude des phénomènes d'oxydation et de réduction successive que subit une électrode d'argent lors de l'électrolyse d'une solution alcaline en courant alternatif. Ces deux phénomènes chimiques inverses sont enregistrés automatiquement sur l'électrode, ce qui permet de mesurer la fréquence du courant alternatif.

M. Maurice NICLOUX fait connaître une *micro-méthode* pour le dosage du *chloroforme;* un milligramme de chloroforme peut être dosé avec une erreur relative qui ne dépasse pas 1 à 2 0/0. L'application en a été faite au dosage du chloroforme :

a) Dans le sang et les différents liquides de l'organisme ; *b)* dans les tissus ; *c)* de sa vapeur dans l'air.

Cette méthode consiste essentiellement à saponifier le chloroforme par l'éthylate de sodium ; le chlorure formé est précipité par un excès de nitrate d'argent et cet excès dosé par le sulfocyanure. En conduisant les opérations en prenant toutes les précautions qui sont de règle en micro-analyse, le dosage s'effectue avec la précision annoncée plus haut.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 18. — Étude cinématique de la déshydratation à l'aide d'une balance à compensation hydrostatique; par Marcel GUICHARD.

(6.12.1924.)

Les expériences, dont les résultats figurent dans notre précédente note sur les vitesses de déshydratation en températures croissantes, exigent la connaissance, durant le départ de l'eau, et à chaque instant, de la température, d'une part, du poids de la substance, d'autre part.

Ce double but se réalise par l'association d'un four à gaz et d'une balance à compensation.

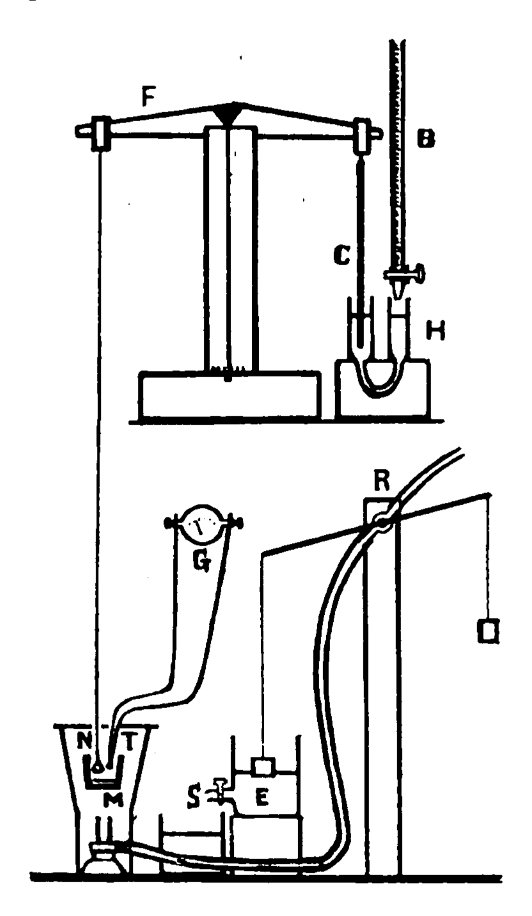
Le four employé est constitué par une enveloppe en tôle dans laquelle se trouve un creuset de métal M dont le fond est garni d'amiante. Ce creuset est chauffé par un bec de gaz. Afin de réaliser une température régulièrement croissante, ce bec de gaz est alimenté par l'intermédiaire d'un robinet R à flotteur. L'eau E qui soutient le flotteur s'écoule lentement et régulièrement par un robinet sensible S, ce qui provoque l'ouverture lente et régulière du robinet R, donc l'élévation progressive de la température du creuset M. Cette température est repérée, à chaque instant, par une pince thermo-électrique T.

Un réglage préalable détermine l'ouverture du robinet d'écoulement S donnant l'élévation de température désirée, dans le temps choisi. En reproduisant ensuite les mêmes conditions, on obtient, à coup sûr, la même vitesse d'échauffement. On arrive aisément à avoir une courbe de températures en fonction du temps sensiblement droite sur un intervalle de plusieurs centaines de degrés. Il est également possible, de commencer une expérience avec une certaine vitesse d'échauffement et de la continuer avec une autre vitesse, à partir d'un moment choisi.

La balance à compensation (1) *hydrostatique* que j'ai employée est constituée très simplement à l'aide d'une balance ordinaire modifiée de la façon suivante :

L'une des extrémités du fléau F de la balance porte, suspendue à un très long fil, la coupelle N, contenant la substance hydratée, laquelle se trouve dans le creuset M du four.

Le fil de suspension traverse le couvercle de carton d'amiante du



four, à côté des fils du couple thermo-électrique; des petits trous sont ménagés à cet effet dans le couvercle. Toute cette partie du dispositif reste constamment immobile, pendant la durée d'une expérience. En effet, l'autre extrémité du fléau F de la balance porte une tige cylindrique C qui plonge, en partie, dans de l'huile de vaseline; l'addition progressive d'huile, versée à l'aide d'une burette dans le tube en U qui la reçoit permet de compenser, par la poussée sur la tige cylindrique, les pertes de poids que subit la substance chauffée en N.

(1) Citons ici la balance laboratoire à compensation électro-magnétique employée par MM. Urbain et Boulanger (1912) dans leurs études théoriques sur la déshydratation.

Les volumes d'huile versés sont exactement proportionnels aux variations de poids cherchées, si la balance est constamment maintenue au zéro.

Dans les conditions réalisées, 9 cc. d'huile versée de la burette correspondaient à une perte de poids de 100 mgr. Les quantités de matière en expérience ont été de 100 à 300 mgr. et telles que les pertes de poids ont exigé de 4 à 9 cc. d'huile pour la compensation. La balance est amortie par le cylindre de verre qui plonge dans l'huile et le fléau se maintient aisément au zéro. La sensibilité et la fidélité restent supérieures à 1/2 mgr. Toutefois, au-dessus de 400°, de petites oscillations de part et d'autre du zéro sont causées par les mouvements tourbillonnaires des gaz dans le four. Mes expériences, en général, n'ont pas atteint cette température.

L'expérience est conduite de la façon suivante :

Un poids connu de la substance dont on étudie la déshydratation est placé dans la nacelle N; on amène la balance au zéro, en s'aidant d'un cavalier placé sur le fléau F et de l'huile que l'on fait écouler en H. Alors, on allume le bec de gaz en M et on règle l'écoulement en S. On maintient continuellement la balance au zéro, en faisant couler, chaque fois que cela est utile, l'huile de la burette B. L'expérience durant par exemple une heure, on relève de minute en minute la température T au galvanomètre G et le volume da l'huile de la burette B qui correspond au poids de la substance N.

On construit ensuite la courbe *température-temps* et la courbe *poids-temps*.

La note précédente a montré les résultats obtenus dans deux cas typiques. Une note ultérieure donnera les résultats fournis par l'alumine.

On voit que ce dispositif permet d'explorer en une expérience d'une heure environ une échelle de température de plusieurs centaines de degrés et de repérer les phenomènes remarquables qui peuvent se manifester au cours de la déshydratation de la substance étudiée.

Il est évident que la même méthode pourrait s'étendre à l'étude d'autres réactions chimiques se faisant avec perte de poids.

(Laboratoire de chimie générale
de la Faculté des Sciences de Paris.)

N° 19. — Tensions de vapeur totales des solutions de chlorure cuivreux ou de chlorure de lithium dans l'acide chlorhydrique; par N. C. YANNAKIS.

(2.12.1924.)

MÉTHODE ET APPAREIL D'OBSERVATION.

Dans la mesure statique des tensions de vapeur des solutions d'acide chlorhydrique pures ou contenant des sels, il faut tenir compte, outre les difficultés ordinaires de la mesure des tensions, de la facilité avec laquelle varie la composition des solutions concen-

trées d'acide lorsqu'on fait varier le volume de la phase gazeuse : si ce volume n'est pas suffisamment petit, la tension observée ne correspond pas rigoureusement à la solution telle qu'elle a été introduite dans l'appareil et peut être affectée d'une erreur de quelques unités pour cent. Il est donc nécessaire de pouvoir faire varier le volume de la vapeur de façon à lui donner la valeur que l'on veut.

Une autre difficulté provient de la présence de gaz étrangers dissous dans les solutions. Lorsqu'il s'agit de solutions salines ou de liquides purs, on se met à l'abri de cette cause d'erreur en les faisant bouillir dans le vide pendant un temps suffisamment long pour que les dernières traces appréciables de gaz soient éliminées; la composition des solutions reste invariable, car l'appareil est muni d'un réfrigérant à reflux. Ce procédé est inapplicable aux solutions concentrées d'acide chlorhydrique, le réfrigérant à reflux étant insuffisant pour condenser toute la vapeur produite par l'ébullition; il ne reste d'autre ressource que d'opérer l'extraction des gaz étrangers dans l'appareil même où l'on doit mesurer la tension. Parmi les appareils statiques de mesure, les uns sont constitués par des chambres barométriques dans lesquelles on introduit le liquide, soit à travers le mercure, soit directement par le haut, les autres sont des manomètres communiquant avec un petit récipient rempli de la solution à étudier. Seuls, ceux du premier type se prêtent commodément à la désaération sans que celle-ci provoque un changement de composition du liquide. Les tensimètres à réservoir présentent. entre autres inconvénients, celui d'être incommodes pour des recherches à température constante : pour changer la solution, on est obligé de les desceller, extraire celle qui a servi à la mesure précédente, introduire la nouvelle et sceller de nouveau pour faire la mesure. Chaque expérience nécessite une préparation délicate pendant laquelle les chances de bris de l'appareil sont nombreuses. Regnault (1) a utilisé les deux sortes d'appareils pour étudier les tensions de vapeur de l'eau pure, mais un même liquide servait pour l'observation à diverses températures, c'est-à-dire pour plusieurs expériences.

Enfin, pour des recherches sur des solutions ternaires à concentration constante d'acide, il fallait aussi pouvoir changer la concentration du sel d'une façon continue par l'introduction progressive de quantités déterminées d'acide.

Ces exigences expérimentales nous ont conduit à adopter l'appareil de la figure 1.

A est le récipient qui est utilisé comme chambre barométrique; il a une capacité d'environ 100 cc. L'ajutage *a* est relié au réservoir mobile R par un tuyau de caoutchouc; au moyen du robinet *r* on introduit les solutions préalablement placées dans l'entonnoir *e*. L'appareil est immergé dans l'eau d'un thermostat chauffé par deux électrodes en charbon en communication avec les bornes du secteur à 110 volts (alternatif ou continu). Un régulateur à pétrole. à contact électrique, fait fonctionner par intermittences un relais de commande du courant de chauffage; l'agitation est produite par barbotage d'air

(1) *Ann. de Ch. et Ph.* (3), 1844, t. 11, p. 273.

comprimé. La température est lue sur un thermomètre au 10e de degré, elle reste fixe à $\pm 0°,2$ près, mais cette oscillation ne se transmet pas à la tension du liquide à l'intérieur de A. D'ailleurs on peut, par un réglage convenable des vitesses d'échauffement et de refroidissement du thermostat, restreindre beaucoup cet inter-

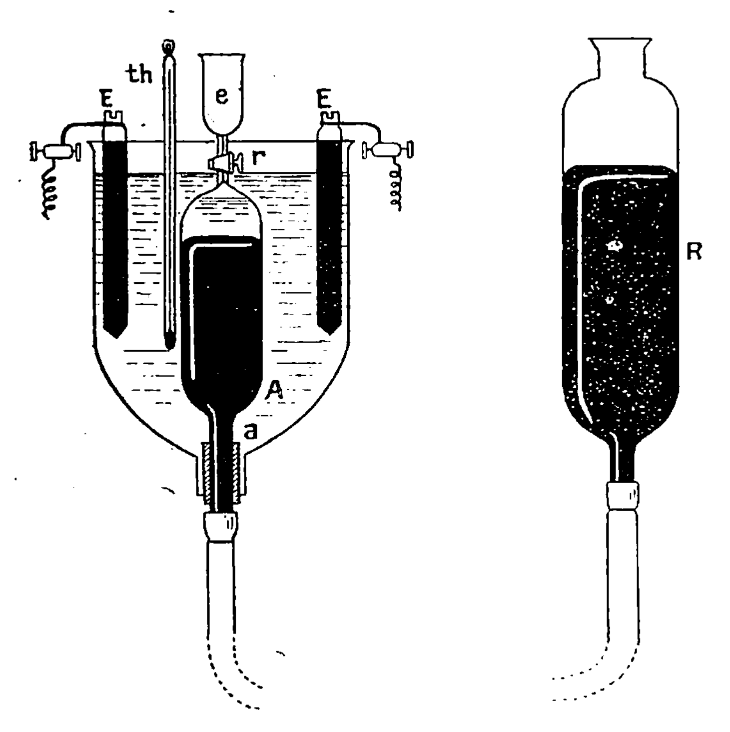


Fig. 1. — Appareil de mesure statique des tensions totales.

valle et assurer la fixité de la température avec le même degré d'approximation que dans les thermostats à chauffage électrique ordinaires : la précaution spéciale à prendre consiste à employer un liquide de faible conductivité : l'intensité du courant qui le traverse étant aussi faible, il s'échauffe lentement et l'équilibre thermique entre les diverses régions et avec le régulateur est mieux réalisé. L'eau de source satisfait à cette condition. Dans la figure 2, on peut voir le schéma du montage de chauffe.

En régime permanent l'interrupteur I est ouvert ; il n'est fermé que lorsqu'on veut échauffer rapidement l'eau du thermostat, à la température voulue : celle-ci, une fois atteinte, on ouvre l'interrupteur et alors le courant de chauffage traverse les deux batteries de lampes L_1 et L_2 : celle-ci reste constamment en circuit tandis que celle-là est introduite périodiquement par le jeu du relais ; la batterie constamment branchée sert à faire passer dans le thermostat un courant insuffisant pour élever sa température mais qui l'empêche de se refroidir trop vite pendant la période d'extinction

des lampes L_1. Le nombre de lampes est déterminé par tâtonnements.

L'ensemble du thermostat et du réservoir est fixé sur un bâti en bois, le réservoir est attaché à une chaîne qui s'enroule sur une poulie actionnée par une manivelle.

Par élévation ou abaissement, on fait varier le volume gazeux dans le sens que l'on veut, on peut aussi désaérer le liquide contenu dans A, en le faisant bouillir dans le vide, sans changer sa composition. Les gaz étrangers se dégagent et le réservoir étant rapidement ramené à la hauteur de la chambre, on les chasse en ouvrant le

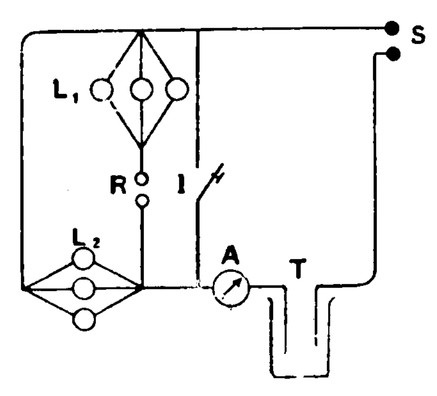


Fig. 2. — Circuit de chauffe du thermostat : S, bornes du secteur; L_1, L_2, lampes; I, interrupteur; R, bornes du relais; A, ampère-mètre; T, thermostat.

robinet *r*; on répète l'opération plusieurs fois au besoin, jusqu'à désaération complète.

Enfin, les tensions de vapeur en fonction de la concentration du sel peuvent être mesurées d'une façon continue en partant d'une solution concentrée en sel et la diluant dans des rapports croissants et connus.

Pour mesurer la tension, on mesure la différence de hauteur des niveaux de mercure dans A et dans R par visée au cathétomètre et on la retranche, toutes corrections faites, de la hauteur barométrique, lue sur un baromètre normal.

La tension correspondant à la concentration 0, c'est-à-dire de la solution pure d'acide chlorhydrique est mesurée après extraction de la solution saline et remplacement par de la solution pure.

Les erreurs portent sur le calcul des concentrations et sur la mesure des tensions.

Les *erreurs* expérimentales portent sur le calcul des concentrations et sur la mesure des pressions. Dans notre thèse (1), nous avons montré que l'erreur relative certaine peut atteindre 2 0/0 dans le cas le plus défavorable, celui des tensions les plus basses observées (50 mm.).

En guise de vérification expérimentale nous avons mesuré la ten-

(1) YANNAKIS. *Thèse*. Paris 1924.

sion de l'eau pure. Nous avons trouvé à la température de 50°,1 les nombres suivants :

$$P. = 9^{cm},3\,;\ P.\ \text{d'après les tables} = 9{,}26\ (1)$$

L'accord est très satisfaisant.

Nous verrons plus loin les erreurs qui dépendent de la nature des sels employés.

Marche d'une expérience.

Pour faire une série d'expériences avec une solution déterminée d'acide chlorhydrique, on commence par peser la quantité voulue de sel, qui est toujours d'un gramme environ pour le chlorure cuivreux et de deux grammes pour le chlorure de lithium. L'appareil est démonté complètement et tenu dans la position renversée (*fig.* 3); au moyen d'une main de clinquant on introduit le sel, en se plaçant au-dessus d'une feuille de papier glacé noir; les petites parcelles qui y tombent sont rassemblées avec un petit pinceau et introduites avec la main de clinquant, on arrive ainsi à faire passer la totalité du sel dans l'appareil. Pour le chlorure de lithium on procède plus rapidement, comme il sera exposé à propos de ce sel. Pour remettre l'appareil en place, on l'ajuste d'abord dans l'orifice de la cloche de verre qui sert de thermostat, puis par un entonnoir effilé adapté à l'extrémité de *a*, on fait couler du mercure, lequel emprisonne le sel contre la paroi et l'empêche de monter; le remplissage terminé on adapte en *a* le caoutchouc du réservoir R, on retourne l'appareil et on le fixe dans la position normale; on place les électrodes, le régulateur, etc., et on fait passer le courant pour chauffer.

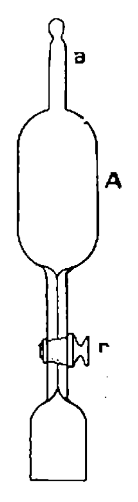


Fig. 3.

Avant l'introduction du liquide, on chasse tout l'air retenu à la surface du sel ou entraîné en cours de remplissage, en faisant le vide par abaissement du réservoir; les bulles se dégagent et viennent se rassembler près du robinet; on relève le réservoir, on ouvre le robinet, la bulle sort à l'extérieur, on referme et on abaisse de nouveau le réservoir, des nouvelles bulles se dégagent et on les chasse de la même façon; on répète ainsi plusieurs fois jusqu'à épuisement de tout l'air résiduel. Une fois le liquide introduit, la même manœuvre est recommencée, jusqu'à ce que pour un même volume de la phase gazeuse, la différence de niveaux entre A et R (*fig.* 1) reste la même après deux vaporisations successives, et c'est cette différence de niveaux que l'on retient pour mesurer la tension de vapeur.

L'équilibre s'établit assez vite entre la vapeur et la solution, en raison de la petitesse de la phase gazeuse. La durée totale d'une mesure à partir du moment où l'on fait la dissolution est d'environ une heure et demie, quelquefois plus; elle augmente à mesure que l'on dilue la solution, car il faut des quantités croissantes de solution acide pour une même variation de concentration en sel et la

(1) LANDOLT-BORNSTEIN. *Phys. Chem. tabellen* 1905.

quantité de gaz étrangers à éliminer est proportionnelle au volum du liquide dans lequel ils sont dissous.

Nous avons vérifié que le mercure n'est pas attaqué par l'acid chlorhydrique pendant la durée d'une série d'expériences (enviro 2 à 3 jours) en laissant en contact, de l'acide concentré avec d mercure dans un flacon bouché à l'émeri. Au bout de huit jours l surface du métal restait brillante comme au moment du mélange nous en avons déduit que les quantités de chlorure mercureux e d'hydrogène formés étaient négligeables. A la fin de chaque séri de concentrations, on détermine la tension de la solution acid utilisée : on extrait le mélange salin, on lave l'appareil plusieur fois avec la solution acide (sans le démonter), puis on mesure l tension sur une nouvelle portion.

Pour passer à une autre série de mesures correspondant à un autre concentration en acide, on démonte complètement l'appareil on le nettoie et l'on procède pour la suite, de la façon indiqué plus haut.

Tensions en présence de chlorure cuivreux.

Tableau des mesures en présence de chlorure cuivreux.

I. $S = 22.4$; $x = 0.1245$

m	η	y	P
0	0	0	5.5
4.95	0.05	0.0103	5.5
9.9	0.10	0.0203	5.5
19.8	0.20	0.0406	5.5
29.4	0.296	0.0602	5.5
33.8	0.341	0.0683	5.5

II. $S = 27.6$; $x = 0.158$

m	η	y	P
0	0	0	7.55
5	0.051	0.0106	7.3
10	0.101	0.0211	7.0
20	0.202	0.0422	6.6
25.1	0.254	0.0572	6.4
27.1	0.572	0.0274	6.35
29.5	0.298	0.0622	6.1

III. $S = 31.1$; $x = 0.182$

m	η	y	P
0	0	0	15
5	0.0505	0.0108	14.6
10.1	0.102	0.0216	14.2
15	0.151	0.0320	13.8
20	0.204	0.0435	13.3
23.2	0.234	0.0499	13.1
28.6	0.288	0.0614	12.6

IV. $S = 32$; $x = 0.188$

m	η	y	P
0	0	0	19.2
5	0.0505	0.0108	18.65
10	0.101	0.0217	17.95
15.1	0.152	0.0326	17.3
20	0.202	0.0434	16.6

Nous avons utilisé du chlorure cuivreux pur du commerce : les traces d'oxychlorure s'y révèlent par une légère teinte jaune ; leur présence, en raison de leur minime quantité, ne pouvait nuire à la précision de nos résultats, telle qu'elle est discutée plus haut Avant de le dissoudre dans l'appareil, on éliminait tout l'air adhérent et la pression résiduelle avant l'introduction de l'acide était de quelques millimètres seulement ; la dissolution se faisait ainsi en présence d'une quantité négligeable d'oxygène atmosphérique

Dans ces conditions, la couleur jaune que prend l'acide à son premier contact avec le sel ne pouvait être due qu'à la présence d'oxychlorure de cuivre : or, la faible intensité de cette coloration indique que la quantité de ce composé est négligeable.

Le tableau (p. 258) contient les résultats obtenus avec quatre concentrations différentes d'acide chlorhydrique. S est la concentration en gr. d'acide pour 100 gr. de solution d'acide et d'eau, x est la fraction de molécule d'acide pour une molécule du mélange $HCl + H^2O$; $m =$ gr. CuCl pour 100 gr. de solution acide.

$n =$ molécules CuCl pour 100 gr. de solution acide.

$y =$ molécules CuCl pour 1 molécule du mélange acide.

Les courbes que l'on obtient en portant les n en abscisses et les P en ordonnées (*fig.* 4) sont des lignes droites. Leur inclinaison diminue avec la concentration de l'acide, elle devient nulle lorsque cette concentration est très voisine de celle qui correspond au minimum de tension de vapeur. L'inclinaison doit avoir aussi un autre facteur qui est l'augmentation de solubilité du chlorure cuivreux dans les acides de concentration croissante, laquelle est due à la formation d'un composé d'association.

Tensions de vapeur des solutions de chlorure de lithium dans l'acide chlorhydrique.

Afin de pouvoir étudier les solutions très concentrées en sel, nous avons employé le sel anhydre, que nous avons préparé en déshydratant le chlorure monohydraté dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux vers 100° : c'est là une précaution indispensable contre la décomposition hydrolytique qui est très forte lorsque la déshydratation se fait à l'air. Le sel hydraté lui-même, a été préparé à partir du carbonate de lithium pur du commerce par décomposition avec de l'acide chlorhydrique pur et cristallisation fractionnée.

La manipulation du chlorure anhydre est assez pénible, à cause de sa grande avidité pour l'eau ; il suffit cependant d'opérer rapidement les pesées; des précautions spéciales ne sont pas nécessaires. L'introduction dans l'appareil est faite le plus rapidement possible : on fait la pesée dans un entonnoir de clinquant, celui-ci est ensuite appliqué contre l'orifice de l'appareil (*fig.* 3); le sel tombe immédiatement dans l'appareil, l'entonnoir remis dans la balance avec le peu de sel qui y reste adhérent; l'appareil est immédiatement mis en place et rempli de mercure, ainsi le sel est soustrait le plus tôt possible du contact avec l'air. Le poids est déduit de la seconde pesée de l'entonnoir par différence.

La dissolution dans l'acide est faite à froid : en effet, à la température de nos expériences, la tension des solutions concentrées est très supérieure à une atmosphère : l'introduction de liquide dans l'appareil est impossible, il faut donc refroidir chaque fois que l'on veut ajouter des solutions ou extraire des bulles d'air.

Pour pouvoir observer des tensions supérieures à une atmosphère, nous avons fait communiquer l'ouverture supérieure du réservoir R avec un flacon de cinq litres environ dans lequel nous

avons branché la canalisation d'air comprimé du laboratoire; un manomètre à air libre communique avec ce flacon lequel est immergé dans de l'eau à la température ordinaire, cela pour éviter l'effet des variations de température de la salle. La tension de vapeur est alors égale à la somme de la dénivellation dans le manomètre, de la différence de niveau entre le réservoir et la chambre et de la pression atmosphérique.

On a pu ainsi équilibrer des tensions allant jusqu'à deux atmosphères. Malheureusement ce ne fut pas suffisant pour des solutions saturées ou presque saturées; la canalisation d'air comprimé n'étant pas suffisamment résistante pour permettre d'y établir des pressions plus fortes, nous avons dû abandonner la mesure des tensions élevées.

I. $S = 7.4$; $x = 0.038$

m	η	y	P
0	0	0	8.7
4.7	0.11	0.031	8.05
8.5	0.20	0.037	7.65
17	0.040	0.075	6.35
25.6	0.60	0.112	5.1
31.7	0.745	0.139	4.95
36.1	0.85	0.159	4.95
47.2	1.11	0.208	6.8
70.4	1.66	0.310	31.15

II. $S = 18.2$; $x = 0.099$

m	η	y	P
0	0	0	6.75
4.25	0.10	0.020	5.9
8.5	0.20	0.039	5.7
12.75	0.30	0.059	6.1
21.2	0.50	0.099	7.5
31.8	0.75	o.148	15.6
42.5	1.00	0.198	39.5
52.7	1.24	0.246	82.0
66.0	1.55	0.306	150.0 *

III. $S = 22.4$; $x = 0.1245$

m	η	y	P
0	0	0	5.55
4.25	0.10	0.020	5.7
8.5	0.20	0.041	6.5
12.75	0.30	0.061	7.85
17.8	0.42	0.085	12.1
21.9	0.515	0.104	19.15
35.9	0.83	0.168	76.7
Saturation........			149 *

IV. $S = 28$; $x = 0.1605$

m	η	y	P
0	0	0	7.9
4.25	0.10	0 021	12.2
8.5	0.20	0.042	18.6
12.7	0.30	0.063	31.2
18.7	0.44	0.092	64.75
21.9	0.515	0.108	99.15
26.5	0.623	0.131	134.4

La précision des mesures dépend ici surtout de l'approximation avec laquelle est mesuré le volume V de la phase gazeuse, la tension variant beaucoup avec ce volume lorsqu'il est petit. Ainsi pour $V = 3$ cc., la variation relative de tension est de 6 0/0 et l'erreur absolue de 11 cc. environ. Pour des valeurs de V inférieures à 1 cc. elle est encore plus considérable : par exemple pour $V = 0^{cc},5$ $P = 247$ cm., $\Delta P = 91$ c. et l'erreur relative est $\frac{1}{P}\frac{\Delta V}{\Delta P} = 100 = 37$ 0/0. Nous n'avons pu réduire le volume gazeux jusqu'à cette valeur et les calculs précédents ont été faits par extrapolation graphique des valeurs de P, mais ils montrent, tout de même, pourquoi la mesure des tensions des solutions très concentrées est difficile.

Aussi dans le tableau précédent (p. 260) les nombres que nous

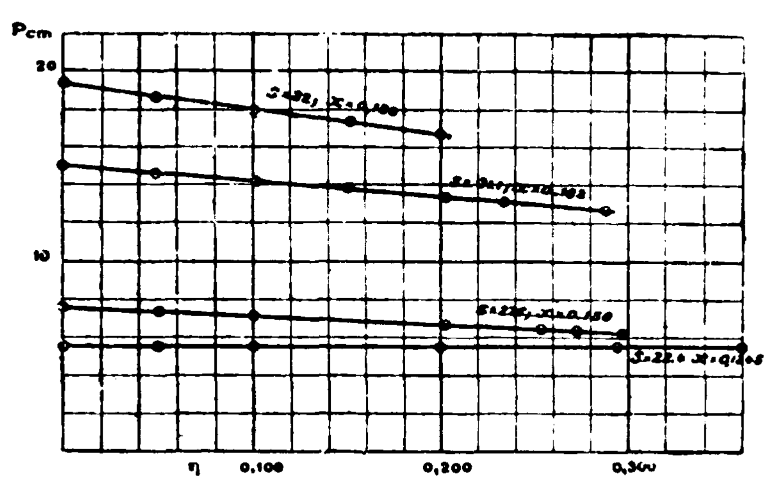


Fig. 4. — Tensions de vapeur totales des solutions de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique.

donnons marqués d'un astérisque, sont destinés à fournir une simple indication d'ordre de grandeur.

Les notations sont les mêmes que pour le tableau précédent.

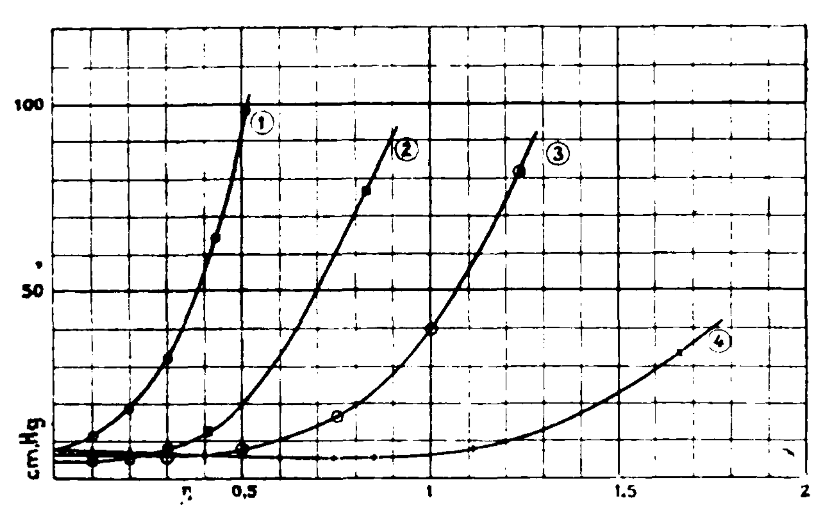


Fig. 5. — Tensions de vapeur totales des solutions de chlorure de lithium dans l'acide chlorhydrique.

Les courbes des figures 5 et 6 montrent l'allure du phénomène. La figure 6 reproduit une partie des courbes de la figure 5 en échelle agrandie afin d'en montrer la forme aux solutions diluées.

Nous remarquons que les courbes 3 et 4 présentent un minimum, la courbe 2 une tangente horizontale à l'ordonnée à l'origine et la courbe 1 s'élève d'une façon continue à partir de la concentration

$\eta = 0$. Les trois premières correspondent à des solutions dont la concentration en acide est inférieure à celle qui, en l'absence de sel dissous, correspond au minimum de tension, cette concentration particulière est égale à 24.2 0/0 à 50°. La courbe 1, au contraire, correspond à une solution acide plus concentrée ; sur les quatre

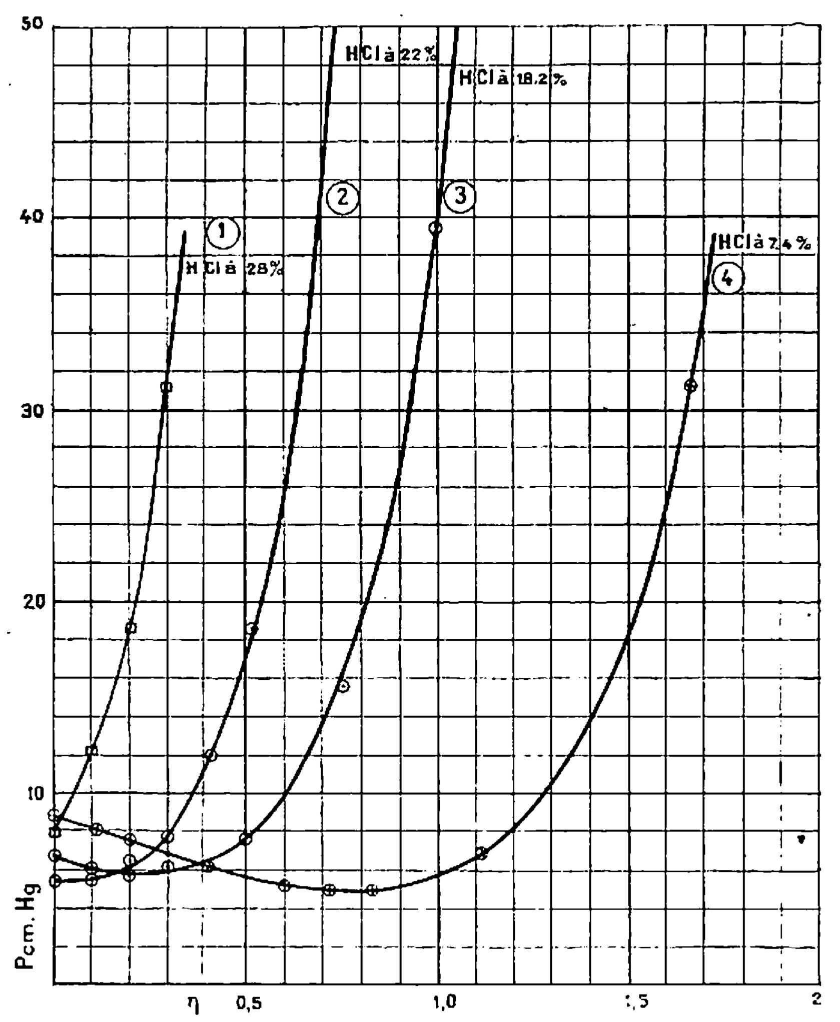


Fig. 6. — Tensions de vapeur totales des solutions de chlorure de lithium dans l'acide chlorhydrique. Echelle agrandie.

courbes, on peut voir que dans les solutions chlorhydriques de chlorure de lithium, tout se passe comme si ce sel opérait une concentration de l'acide.

De la comparaison des courbes de la figure 5 et de celles de la figure 4, on peut aussi se rendre compte qu'il y a une différence de forme, caractéristique, entre les courbes de tensions correspondant à un sel qui agit sur l'acide chlorhydrique et les courbes qui correspondent à un sel agissant sur l'eau seulement, car l'existence de chlorhydrates de chlorure de lithium est très peu probable.

N° 20. — Sur les écarts de la loi de Van't Hoff; par M. W. SWIETOSLAWSKI.

(15.12.1924.)

La thermodynamique a définitivement résolu la question, que la loi de Van't Hoff, concernant la valeur de la pression osmotique d'une solution, n'est valable que pour les solutions infiniment diluées. Mais nous n'avons pas encore une méthode simple pour déterminer les écarts positifs et négatifs de cette loi.

Le but de ce mémoire est de proposer une méthode facilitant les calculs approximatifs des écarts de cette loi.

Loi de Van't Hoff et loi de Raoult.

Considérons une solution qui suit la loi de Raoult :

$$\frac{p-p'}{p}=\frac{n}{N+n} \tag{1}$$

et transformons conformément l'équation (2) déduite des considérations thermodynamiques ordinaires :

$$P=\frac{RT}{v}\ ln\frac{p}{p'} \tag{2}$$

où P exprime la pression osmotique de la solution. Dans les deux équations les symboles expriment : p et p' les tensions de la vapeur du dissolvant pur et de la solution, T la température absolue, N et n les quantités de molécules-grammes du dissolvant et du corps dissous dans 1 cc. de la solution, v le volume spécifique du dissolvant pur.

Exprimons par M, d et N_0, le poids moléculaire, la densité et la quantité de molécules du dissolvant dans 1 cc. du dissolvant pur.

On peut remplacer la valeur $ln\frac{p}{p'}$ par le rapport $\frac{p-p'}{p}$ pour les concentrations relatives $\frac{n}{N+n}$ ne surpassant pas 0,02.

C'est alors que nous obtenons l'équation :

$$P=RTN_0\frac{p-p'}{p}$$

Puisque nous avons supposé que notre solution suit la loi de Raoult, il en résulte que :

$$P=nRT\frac{N_0}{N+n} \tag{3}$$

L'erreur produite par la simplification mentionnée ne surpasse pas la valeur de — 1,0 0/0 pour les concentrations de solutions que nous prendrons en considération.

L'équation (3) contient l'expression $\frac{N_0}{N+n}$, qui exprime la valeur

de la fonction z, que j'ai examinée dans un de mes mémoires précédents (1). J'ai démontré, dans ce mémoire, que la loi de distribution d'un composant entre les deux phases gazeuse et liquide peut être exprimée de la manière suivante :

$$\frac{c_l z}{c_g} = K$$

c_l et c_g étant les concentrations de ce composant dans la phase liquide et gazeuse, K le rapport des densités du liquide (d_l) et de la vapeur (d_g) de ce composant pur :

$$\frac{d_l}{d_g} = K$$

z est la fonction examinée. J'ai prouvé aussi que la valeur z est égale à :

$$z = \frac{N_0}{N + n} \tag{4}$$

si la solution suit la loi de Raoult.

En remplaçant l'expression $\frac{N_0}{N + n}$ par z, nous obtenons l'expression définitive pour la valeur approximative de la pression osmotique :

$$P = znRT$$

En conséquence, les écarts de la loi de Van't Hoff résultent immédiatement de la valeur numérique de la fonction z. Si z est plus grand que l'unité, P est plus grand que la valeur $P_{V.H.}$, calculée suivant la loi de Van't Hoff, et au contraire, $P < P_{V.H.}$, si $z < 1$.

Enfin, j'ai fait observer, que z peut être exprimé dans le cas considéré d'une autre manière (2). Nommément :

$$z = 1 + \frac{n}{N + n} \frac{v - v_0}{v_0}$$

où v et v_0 représentent les volumes moléculaires du corps dissous et du dissolvant. Ainsi, si $v < v_0$, z est moindre que l'unité : $z < 1$, et au contraire, si $v > v_0$, z a une valeur plus grande que l'unité.

Puisque dans tous les cas où l'on a mesuré immédiatement la valeur de la pression osmotique, le volume du corps dissous v était toujours considérablement plus grand que celui du dissolvant v_0, il est évident, qu'on a *constaté toujours des écarts positifs de la loi de Van't Hoff*.

Solutions ne suivant pas la loi de Raoult.

Jusqu'à présent nous avons considéré les solutions qui suivent la loi de Raoult. Si la solution manifeste des écarts l'équation (1)

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. 35, p. 533.
(2) *Loc. cit.*, p. 532, équation (5).

peut être modifiée d'une manière suivante :

$$\frac{p - p'}{p} = x \frac{n}{N + n}$$

x étant une grandeur variable, qui change avec la concentration de la solution. Pour la pression osmotique, nous obtenons conformément :

$$P = xnRT \frac{N_0}{N + n}$$

Dans ce cas l'expression $\frac{N_0}{N + n}$ peut être remplacée aussi par la valeur z. En effet, si x exprime l'écart de la loi de Raoult, on peut prouver, que la fonction z est égale à :

$$z = \frac{N_0}{N + n}\left(1 + \frac{n(1 - x)}{N}\right) \qquad (5)$$

Il est évident, que si x ne surpasse pas la valeur de $\pm$ 10 0/0 et si la concentration $\frac{n}{N + n}$ n'est pas plus grande que 0.02, z calculé suivant l'équation simplifiée :

$$z = \frac{N_0}{N + n}$$

ne diffère que de $\pm$ 0,02 0/0 de la valeur obtenue en faisant usage de l'équation (5). Puisque nos considérations concernent les solutions dont la concentration $\frac{n}{N + n} < 0{,}02$ et puisque les écarts de la loi de Raoult ne surpassent presque jamais $\pm$ 10 0/0 pour les solutions considérées, il est possible de se servir de l'équation simplifiée :

$$P = xznRT \qquad (6)$$

Les valeurs z et x étant connues, les écarts de la loi de Van't Hoff peuvent être déterminés immédiatement.

Ecarts de la loi de Raoult et de Van't Hoff.

On admet tacitement, que les écarts de la loi de Van't Hoff et ceux de la loi de Raoult apparaissent simultanément et atteignent à peu près les mêmes grandeurs relatives. En même temps on attribue théoriquement à la loi de Van't Hoff un rôle plus important qu'à la loi de Raoult. On suppose aussi que les écarts de la loi de Raoult résultent comme conséquence immédiate du fait, que la solution ne suit pas la loi de Van't Hoff.

Les considérations mentionnées ci-devant prouvent que ce point de vue est erroné. En réalité *les écarts de la loi de Van't Hoff peuvent apparaître aussi bien dans les cas où les solutions suivent précisément la loi de Raoult que dans les cas où elles ne la suivent pas.*

Ainsi nous venons de constater que si les volumes moléculaires du dissolvant et du corps dissous sont différents, la solution ne suit pas la loi de Van't Hoff, même si la loi de Raoult est observée.

D'autre part, si la solution manifeste des écarts (x) de la loi de Raoult, les déviations de la loi de Van't Hoff sont d'autant plus grandes que les produits xz ou $x\frac{N_0}{N+n}$ sont plus grands.

Les solutions du sucre de canne peuvent être considérées comme un exemple-type, où les volumes moléculaires du dissolvant et du corps dissous sont considérablement différents.

Il en résulte que z est toujours plus grand que l'unité et que cette grandeur augmente avec l'accroissement de la concentration. D'autre part, la valeur x est aussi une valeur plus grande que l'unité. De là suit que le produit xz est plus grand que l'unité et la pression osmotique P surpasse la grandeur de la pression calculée selon la loi de Van't Hoff.

Comparaison de données expérimentales.

En me servant d'un nouvel ébullioscope, que nous avons construit, il y a quelque temps (1), j'ai déterminé en collaboration avec M. W. Daniewski les valeurs de x et de z pour une série de solutions aqueuses du sucre de canne à 100°.

Les détails de nos mesures seront publiés dans un autre mémoire. Nous nous bornons ici à donner les résultats définitifs de ces recherches. (Tableau 1.)

TABLEAU 1.

$\frac{n}{N+n}$	x_{100}	z_{100}
0,00508	1,016	1,055
0,01032	1,039	1,112
0,01518	1,045	1,164
0,02057	1,076	1,219
0,02555	1,101	1,273

Il est donc plus intéressant pour notre but de déterminer les valeurs de x et de z à la température de 20° ou 0°.

En nous servant des mesures des autres auteurs (2) nous avons interpolé par la méthode graphique les valeurs de x_0 et x_{20} pour quelques solutions plus concentrées. Il en résulte que la valeur x change avec la température, diminuant pour une température plus élevée.

(1) W. Swiętosławski et W. Romer, *Bull. de l'Acad. polon. de Sc. et de lettres*, 1924 (A), p. 59.

(2) Jellinek, *Lehrbuch des Physikalischen Chemie*, t. 2, p. 776, tableau 123.

En ce qui concerne la valeur z, il est plus exact de la calculer suivant l'équation :

$$z_{20} = \frac{N_0}{N + n}$$

quoique cette valeur diffère peu de celle qui est obtenue par les mesures immédiates à la température 100° (1) en faisant l'usage de l'équation :

$$z_{100} = \frac{d_t}{a} \frac{p'}{p}$$

TABLEAU II.

Mol. $C^{12}H^{22}O^{11}$ dans 1 kilogr. H^2O	x_{20}	z_{20}	$P_{V.H.}$	$P_{calc.}$	$P_{obs.}$	Δ %
0,1............	1,008	1,020	2,34	2,41	2,59	+ 7,4
0,2............	1,016	1,038	4,59	4,84	5,06	+ 4,6
0,3............	1,024	1,058	6,74	7,30	7,61	+ 4,2
0,5............	1,039	1,096	10,81	12,31	12,75	+ 3,4
0,6............	1,045	1,113	12,72	14,79	15,39	+ 3,9
0,8............	1,064	1,153	16,36	20,07	20,91	+ 4,2
0,9............	1,080	1,171	18,08	22,87	23,72	+ 3,7
1,0............	1,102	1,190	19,73	25,87	26,64	+ 3,0

où d_t exprime la densité du dissolvant pur, — a la concentration (gr./cc.) du dissolvant dans la solution, — p' et p les tensions correspondantes de la vapeur de la solution et du dissolvant pur.

Le tableau II contient les valeurs x_{20}, z_{20} et $P_{V.H.}$ et la comparaison de $P_{calc.}$ avec les valeurs de $P_{obs.}$, déterminées dans les mesures de MM. Morse et Frazer (2) pour la température de 20°.

Le tableau III contient la comparaison analogue des valeurs $xz P_{V.H.} = P_{calc.}$ avec les mesures de la pression osmotique, exécutées par MM. Berkeley et Hartley (3). La 2e colonne contient les mêmes valeurs de z, car nous n'avons pas introduit la correction à la température de 0°, puisque l'abaissement de 20° produit un changement imperceptible de la fonction z (4) (0,08 0/0). (Tabl. III.)

La concordance des valeurs calculées avec les mesures immédiates est satisfaisante. Particulièrement on *aperçoit une concordance parfaite entre les déterminations de MM. Berkeley et Hartley et nos calculs.*

(1) Le coefficient $\frac{dz}{dt}$ est, en général, une valeur peu considérable. Voir le mémoire cité *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1924 (4), t. 35, p. 534.

(2) N. MORSE, *The Osmotic Pressure of Aqueous Solutions.* (Carnegie Institution. Washington.)

(3) LORD BERKELEY, E. G. J. HARTLEY, *Proc. Roy. Soc.* 1916, A. t. 92, p. 477.

(4) *Loc. cit.*

TABLEAU III.

Mol. $C^{12}H^{22}O^{11}$ dans 1 kilogr. H^2O	x^0	z_{20}	$P_{V.H.}$	$P_{calc.}$	$P_{obs.}$	Δ 0/0
0,1............	1,009	1,020	2,18	2,24	2,23	— 0,6
0,3............	1,026	1,058	6,29	6,83	6,85	+ 0,3
0,6............	1,050	1,113	11,85	13,85	14,27	+ 3,0
0,9............	1,086	1,171	16,84	21,42	21,87	+ 2,1
1,0............	1,112	1,190	18,38	24,32	24,55	+ 0,9

Pour le moment il nous manque des données pour exécuter une comparaison analogue pour d'autres solutions, dont les pressions osmotiques étaient déterminées par des expériences immédiates. C'est pourquoi nous nous bornons à examiner les solutions du sucre de canne exclusivement.

Ce qui concerne les solutions plus concentrées $\left(\frac{n}{N+n} > 0{,}02\right)$ l'application de l'équation simplifiée $P = xznRT$ produit des erreurs qui surpassent $\pm$ 1 0/0. Si on ajoute celles qui accompagnent la détermination de x et de z, où qui apparaissent en conséquence de l'application de la loi du gaz parfait aux vapeurs saturées, il est clair que la discordance des valeurs xzn RT et $P_{obs.}$ doit devenir plus grande.

Remarques supplémentaires.

Les considérations mentionnées démontrent que l'équation qui exprime la loi de Van't Hoff doit être remplacée par une de deux équations suivantes :

$$P = znRT$$

et :

$$P = xznRT$$

La première équation s'applique aux solutions qui suivent la loi de Raoult, la seconde, à celles qui donnent des écarts de cette loi.

Puisque nous savons qu'une quantité considérable de solutions suivent la loi de Raoult, même dans des limites de concentrations beaucoup plus étendues que celles que nous venons d'examiner, c'est la valeur de la fonction z qui attire avant tout notre attention.

Nous avons mentionné ci-devant, que la valeur z dépend directement de la différenee entre les volumes moléculaires du corps dissous et du dissolvant. En conséquence, si on considère une solution qui consiste en deux composants, ayant les volumes moléculaires égaux ou presque égaux, la valeur z est égale, ou presque égale à l'unité. C'est le cas où la loi de Van't Hoff peut être appliquée dans les limites de concentrations assez considérables. Il est possible de trouver une assez grande quantité de

solutions ou de mélanges qui répondent à cette condition. Par ex., les mélanges de liquides comme C^6H^6 et $C^6H^5CH^3$, C^6H^5Br et C^6H^5Cl, $C^2H^4Cl^2$ et $C^2H^4Br^2$, etc., qui possèdent la constitution des composants analogues suivent la loi de Raoult dans les limites de concentration de 0 0/0 jusqu'à 100 0/0. La valeur z ne s'écarte pas dans tous ces cas considérablement de l'unité, puisque les volumes de constituants sont presque identiques.

D'autre part, nous retrouvons une grande quantité de solutions aqueuses d'électrolytes, dont les ions possèdent des volumes « apparents » peu différents de celui de l'eau. C'est là la cause que les valeurs de z déterminées immédiatement suivent l'équation qui définit la fonction z elle-même :

$$z = \frac{d_1}{a}\frac{p'}{p}$$

diffèrent peu de l'unité. On conçoit naturellement les mêmes résultats en faisant usage de l'équation :

$$z = \frac{N_0}{N + i_1 n}$$

i_1 étant le coefficient d'Arrheuius (1).

Ce qui concerne l'équation exprimant approximativement la pression osmotique, il est possible que sa forme soit la suivante :

$$P = xzi_1 nRT$$

où x exprime comme auparavant la valeur de l'écart de la loi de Raoult. Mais il est clair, que si on détermine le coefficient d'Arrhenius i_1, par la méthode cryoscopique ou ébullioscopique on retrouve la valeur de xi_1, et non celle de i_1 ; c'est pourquoi il semble être possible d'appliquer l'équation :

$$P = zinRT$$

où :

$$i = xi_1$$

Mais, d'autre part, z est une grandeur peu différente de l'unité, c'est pourquoi la pression osmotique P diffère peu de celle qui est calculée suivant la loi de Van't Hoff :

$$P = inRT$$

On trouve ici un argument qui explique pourquoi on peut faire usage de la loi de Vant't Hoff dans l'électrochimie, sans constater des discordances considérables entre les calculs et les mesures, tandis que les déterminations immédiates de la pression osmotique des non-électrolytes démontrent toujours des écarts positifs de la loi de Van't Hoff.

(1) Les symboles expriment les mêmes valeurs qu'auparavant.

Pour le moment nous nous bornons seulement à soulever l question de la grandeur de la pression osmotique des électrolyte en faisant remarquer, qu'une considération analogue à celle qui été mentionnée ci-devant, conduit à la conclusion, que la parti non dissociée doit produire pour la plupart des écarts positifs de l loi de Van't Hoff, tandis que la partie dissociée peut montre souvent des écarts négatifs. C'est ce que conclut Bates (1) dans se recherches et ses considérations tout à fait différentes des nôtres

Il nous reste à ajouter un tableau montrant les valeurs de pour une série des solutions aqueuses de NaCl à la tempéra ture 100°.

Nous avons examiné exprès les solutions considérablemen concentrées. Il est donc clair que les valeurs z se rapprocheraien d'autant plus de l'unité, que la concentration des solutions dimi nuerait.

Dans le tableau IV a exprime la quantité de grammes de NaC dissous dans 100 gr. d'eau, p' la pression de la vapeur de la solu tion à la température 100°, d' la densité de la solution, z_{100} la valeu recherchée, calculée suivant l'équation :

$$z_{100} = \frac{d}{c} \frac{p'}{p}$$

où d représente la densité de l'eau à 100°, c la quantité de l'ea dans 100 gr. de la solutiou, $p = 760$ mm., p' la tention de la vapeu de la solution :

Tableau IV.

a	p'	d'	z_{100}
0,00	760,0	0,9584	»
5,82	734,9	1,0035	0,9773
11,55	709,7	1,0432	0,9570
17,05	681,3	1,0816	0,9297
22,57	652,9	1,1202	0,9009
27,99	621,4	1,1599	0,8688

Il en suit, que les solutions même assez concentrées sont caractérisées par la valeur z qui diffère peu de l'unité. Puisque les écarts de la loi de Raoult ne doivent pas être très considérables et puisque ils sont souvent inclus dans la valeur de i, il en résulte que la pression osmotique calculée suivant la loi de Van't Hoff diffère peu de la valeur réelle.

Nous retrouvons des propriétés analogues dans la plupart de solutions aqueuses d'électrolytes.

(1) S. I. Bates, *Journ. Amer. Chim. Soc.*, 1915, t. **37**, p. 1421.

Conclusions.

1° On a proposé une équation approximative exprimant la pression osmotique de la solution :

$$P = znRT$$

où z est une fonction examinée dans un de mes mémoires précédents dont la définition est :

$$\frac{\text{concentration du dissolvant dans la solution}}{\text{concentration du dissolvant dans la vapeur}} z = K$$

où :

$$K = \frac{\text{densité du dissolvant liquide}}{\text{densité de la vapeur du dissolvant}}\ ; \quad (t = \text{const.})$$

2° Si la solution ne suit pas la loi de Raoult et si la valeur x représente l'écart de cette loi, la pression osmotique d'une solution peut être calculée suivant l'équation :

$$P = xznRT$$

3° La valeur z dépend de la différence entre les volumes moléculaires du dissolvant et du corps dissous. Si le volume du corps dissous est plus grand que celui du dissolvant, z est toujours une valeur plus grande que l'unité.

C'est alors qu'on constate des écarts positifs de la loi de Van't Hoff.

4° Si les volumes moléculaires du dissolvant et du corps dissous sont égaux ou presque égaux, la loi de Van't Hoff est applicable aux solutions dont les concentrations relatives ne surpassent pas la valeur :

$$\frac{n}{N + n} = 0{,}02$$

5° Pour la plupart des électrolytes, z diffère peu de l'unité, ce qui fait que les écarts positifs ou négatifs de la loi de Van't Hoff ne sont pas considérables. En conséquence cette loi a trouvé une large application dans l'électrochimie.

(Laboratoire de Chimie Physique
d'Ecole Polytechnique de Varsovie.)

N° 21. — Sur la chaleur de combustion de trois oxydes (α); par MM. P. W. ZUBOW (1) et W. SWIETOSLAWSKI.

(26.12.1924.)

Les combustions citées ci-dessus furent exécutées quelques années encore avant la guerre. M. K. A. Krasuski nous a aimablement envoyé trois oxydes (α) aliphatiques. Mais nous n'avons pas

(1) P. W. Zubow est mort en 1918 à Moscou. Il consacrait aux déterminations de la chaleur de combustion des liquides organiques tout

publié jusqu'à présent les résultats de nos mesures, car, plusieurs mois après avoir fini nos recherches, un de nous a constaté (1) que la constante de la bombe calorimétrique en usage dans le laboratoire thermochimique de Louguinine à Moscou était déterminée avec une erreur égale à peu près à $\pm$ 1,0 0/0. En conséquence l'un de nous entreprit la détermination de la chaleur de combustion de l'acide benzoïque et souleva la question d'établissement d'un étalon thermochimique, pour avoir la possibilité de corriger les déterminations précédentes et afin d'atteindre la concordance de mesures actuelles.

L'étalon thermochimique une fois établi (2) nous permet à présent de publier définitivement les mesures qui furent exécutées depuis 14 ans.

M. K. A. Krasuski nous a fourni deux échantillons de chaque oxyde (α). Les températures d'ébullition de ces échantillons étaient égales (l'oxyde de propylène 34°) ou variaient dans les limites de 1°: Certainement nous avons déterminé la chaleur de combustion de chaque échantillon séparément.

Il est probable que les impuretés, qui accompagnent les oxydes examinés, ont pour la plupart presque la même chaleur de combustion que les substances individuelles. En tout cas nous n'avons pas constaté de différences considérables entre les chaleurs de combustion de deux échantillons de la même substance.

Données expérimentales.

Dans les tableaux qui suivent, a exprime la quantité de la substance, — Δt l'accroissement de la température, — $K\Delta t$ la chaleur dégagée dans le calorimètre, — p la correction pour la chaleur de combustion du collodion et pour la chaleur de formation de l'acide nitrique, — ΔQ la chaleur produite par la substance examinée, — Q_{gr} la chaleur de combustion d'un gramme pesé dans l'air, exprimée en calories 15° (v = const.).

CH^2—CH-CH^3 Oxyde (α) de propylène; échantillon I. T. éb. 34°.
(pont O entre les deux premiers C)

a	Δt	$K\Delta t$	p	ΔQ	Q_{gr}
0,8498	2,8447	7016,5	414,0	6602,5	7770,
0,9658	3,1595	7830,2	323,8	7506,3	7772,2
			En moyenne.........		7771,3

son temps libre pendant 17 ans de sa vie. Il élabora une méthode spéciale (*Journ. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1898, t. 30, p. 926) de combustion des substances volatiles qui lui permit de diminuer l'erreur de ses mesures jusqu'à $\pm$ 0,04 0/0. Les données furent corrigées par moi et publiées en 1920 (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 1312) pour les accorder avec les données des autres auteurs.

(1) Swietoslawski, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 1312.

(2) *C. R. de la Conférence Internationale de la Chimie pure et appliquée* tenue à Lyon en 1922.

Echantillon II. T. éb. 34°.

0,9330	3,0583	7576,4	348,2	7228,2	7747,8

CH^3–C——CH–CH^3 Oxyde (α) de triméthyléthylène
/ \ /
CH^3 O

(β-méthylbutane β,γ-oxyde); échantillon I. T. éb. 74°.

a	Δt	KΔt	p	ΔQ	Qgr
0,7658	2,8423	7044,8	379,7	6665,1	8703,1
1,1302	4,1775	10352,4	516,2	9836,2	8703,2
			En moyenne.........		8703,3

Echantillon II. T. éb. 75°.

0,8282	2,9862	7401,2	192,1	7209,1	8704,8
0,7672	2,7725	6870,0	206,5	6663,5	8685,5
1,0149	3,6842	9229,6	316,1	8813,5	8684,0
			En moyenne.........		8691,4

CH^3–CH^2–CH—CH–CH^2–CH^3 Oxyde-γ,δ de hexylène;
\ /
O

échantillon I. T. éb. 107°.

a	Δt	KΔt	p	ΔQ	Qgr
0,9498	3,6568	9062,4	418,3	8644,2	9101,2
1,2878	4,8456	12007,8	266,4	11741,4	9117,4
			En moyenne.........		9109,3

échantillon II. T. éb. 108°.

0,8701	3,2660	8092,5	155,9	7936,6	9122,4
0,8433	3,1719	7862,0	171,5	7690,5	9119,4
0,7779	2,9858	7249,2	153,8	7095,4	9121,4
			En moyenne.........		9121,1

Il en suit :

Echantillon	T. éb.	Formule	M.	(1) Q_m (v = Cte)	Q_m (p = Cte)	En moyenne	Q_m (p = Cte) (vide)
I.....	34°	C^3H^6O	58,05	451,1	451,1	451,1	450,5
II....	34	—	—	449,8	450,4		
I.....	74	$C^5H^{10}O$	86,08	749,2	750,3	749,8	748,8
II....	75	—	—	748,2	749,3		
I.....	107	$C^6H^{12}O$	100,10	911,8	913,3	913,9	912,6
II....	108	—	—	913,0	914,5		

Si l'on admet que la chaleur spécifique de ces trois oxydes exami-

(1) Chaleur moléculaire de combustion, exprimée en kilogr.-cal.

nés ne diffère pas sensiblement de 0,55 et que la chaleur de vaporisation suit la règle de Trouton, on trouve la correction pour la chaleur de combustion de nos oxydes en état gazeux :

$$L_{18}^{t} = M(t - 18)\,0{,}55 + 20{,}7\,(273 + t)$$

où t exprime la température d'ébullition.

De là il résulte :

	$Q_m^{(\text{liquide})\,(p=C^{te})}$	L_{18}^{t}	$Q_m^{(\text{gaz})\,(p=C^{te})}$
Oxyde (α) de propylène	450,5	6,9	467,4
— — triméthyléthylène	748,8	9,9	758,7
— — diéthyléthylène	912,6	13,0	925,6

N° 22. — Contribution à l'étude sur la thermochimie des oxydes-α; par M. W. SWIETOSLAWSKI.

(26.12.1924.)

Le mémoire précédent contient les données expérimentales concernant la chaleur de combustion de trois oxydes-α. Il nous reste à présent à ajouter quelques remarques relatives à l'analyse des résultats obtenus.

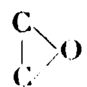
Supposons que x et y expriment les chaleurs de formation des liaisons atomiques (C — H) et (C — C), $2w$, $2u$ et $4z$ la chaleur de formation des molécules O^2, H^2O, et CO^2 formée des atomes isolés. Il est facile à prouver que l'équation de combustion d'un hydrocarbure saturé C^nH^{2n+2} peut être exprimée de la manière suivante (1) :

$$(2n+2)(x+w-z-u)+(n-1)(y+w-2z)+U=0 \qquad (1)$$

où U représente la chaleur de combustion de cet hydrocarbure ($p = const.$). Il en suit que les expressions $(x+w-z-u)$ et $(y+w-2z)$ se répètent dans l'équation de combustion autant de fois que l'hydrocarbure contient des liaisons (C — H) et (C — C).

L'analyse des hydrocarbures saturés, polyméthyléniques et aromatiques a démontré que les valeurs $(x+w-z-u)$ et $(y+w-2z)$ (c'est-à-dire les valeurs x et y, puisque w, z et u sont constantes) restent invariables ou changent d'une manière insignifiante (2). Un accroissement peu considérable de la chaleur de formation des liaisons $(C - C) = y$ peut être constaté par ex. dans la série de dérivés méthyléniques du pentaméthylène et de l'hexaméthylène, etc.

Dans les oxydes-α nous avons un cycle composé des liaisons :



(1) Voir : W. Swietoslawski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 1092, 1312; *Bull. inter. de l'Acad. de Sc. de Cracovie*, 1910, p. 942 et *Zeit. phys. Ch.*, 1909, t. **65**, p. 513; 1909, t. **67**, p. 78; 1910, t. **77**, p. 49.

(2) *Loc. cit.*

En examinant l'équation de combustion de l'oxyde d'éthylène ou d'un oxyde saturé quelconque :

$$(CH^2)^2O + \frac{5}{2} O^2 = 2CO^2 + 2H^2O \ldots + U_1$$

$$(CH^2)_nO + \frac{3n-1}{2} O^2 = nCO^2 + nH^2O \ldots + U$$

nous obtenons les équations :

$$4x + y_0 + 2z_0 + 5\omega + U_1 = 8z + 4u$$

et :

$$2nx + (n-2)y + y_0 + 2z_0 + (3n-1)\omega + U = 4nz + 2nu$$

où les valeurs y_0 et $2z_0$ représentent la chaleur de formation des liaisons (C — C) et (C — O — C) dans le cycle considéré. En ajoutant et en soustrayant y, nous obtenons :

$$4(x + \omega - z - u) + (y + \omega - 2z) + (y_0 - y) + 2(z_0 - z) + U_1 = 0$$

et :

$$2n(x + \omega - z - u) + n(y + \omega - 2z) + (y_0 - y) + 2(z_0 - z) + U = 0$$

d'où il résulte :

$$2(z - z_0) + (y - y_0) = U_1 + 4(x + \omega - z - u) + (y + \omega - 2z)$$
$$2(z - z_0) + (y + y_0) = U + 2n(x + \omega - z - u) + n(y + \omega - 2z)$$

L'expression $(y - y_0) + 2(z - z_0)$ se compose de deux membres : 1° $(y - y_0)$ exprimant la différence entre la chaleur de formation d'une liaison (C — C) dans les hydrocarbures saturés et celle du cycle d'oxydes-α et 2° $2(z - z_0)$ exprimant la différence entre la chaleur de formation de la liaison double (C = O) dans le dioxyde du carbone et celle de deux liaisons (C — O — C) dans l'oxyde-α.

Le tableau joint contient les valeurs $(y - y_0)$ et $2(z - z_0)$. Pour les expressions $(x + \omega - z - u)$ et $(y + \omega - 2z)$ j'ai accepté les valeurs — 52^{cal},76 et — 52^{cal},25 d'après les calculs, exécutés dans un de mes mémoires précédents (1). Pour l'oxyde d'éthylène j'ai pris la chaleur de combustion donnée par J. Thomsen, égale à 312^{cal},6.

Nom d'oxyde	Formules	U (gaz)	$2n(x + \omega - z - u) - n(y + \omega - 2z)$	$(y - y_0) + 2(z - z_0)$
Oxyde-α d'éthylène	C^2H^4O	312,6	263,3	49,3
Oxyde-α (1,2) de propylène	$CH^3.C^2H^3O)$	467,4	421,1	46,3
Oxyde-α (3,4) de hexylène	$C^2H^5(C^2H^2O)C^2H^5$	925,6	894,4	31,2
Oxyde-α de triméthyléthylène	$(CH^3)^2(C^2HO)CH^3$	758,7	736,6	22,1

(1) W. Swietoslawski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 1312.

Il est évident que la chaleur de formation des liaisons (C — C) et (C — O) dans le cycle :

$$\begin{matrix} C \diagdown \\ | \quad O \\ C \diagup \end{matrix}$$

diffère considérablement de celle de la formation de ces liaisons dans les hydrocarbures saturés et dans la molécule de dioxyde du carbone. Cette chaleur augmente considérablement, si on remplace l'hydrogène dans l'oxyde d'éthylène par le méthyle ou par deux groupes C^2H^5.

Cet accroissement de la chaleur de formation devient encore plus évident dans le cas d'oxyde-α de triméthylène où trois atomes d'hydrogène sont remplacés par trois groupes méthyliques.

Il nous manque des données pour exécuter une analyse plus détaillée concernant les valeurs z_0 et y_0. Il faut ajouter que la chaleur de formation des liaisons (C — O — C) dans les éthers diffère considérablement de la chaleur de formation de la liaison double (C = O) dans l'acide carbonique. Les valeurs $2(z - z_e)$ varient (1) pour la plupart dans les limites de 30 cal. à 20 cal. par molécule.

En ce qui concerne la valeur y_0, elle dépend du nombre des atomes de carbone formant un cycle fermé. Ainsi y_0 est égale à y dans le pentaméthylène et hexaméthylène (2). Les dérivés du tétraméthylène et le triméthylène montrent déjà une inégalité : $y_0 < y$. Il est probable que le même phénomène caractérise le cycle formé par deux atomes du carbone et par un atome d'oxygène, c'est-à-dire que : $y_0 < y$ et $z_0 < z$. On constate aussi que l'influence de la constitution de l'oxyde-α sur la valeur de y et z_0 est évidente. (Voir la dernière colonne du tableau.)

(Laboratoire de Chimie physique
d'Ecole Polytechnique de Varsovie.

N° 23. — Observations sur la dissociation du bicarbonate de soude, par M. Albert RANC.

(16.1.1925.)

Il y a quelques années, ayant été chargé de fabriquer des pastilles avec un mélange de bicarbonate de soude et de saccharine, je fus amené à étudier l'action de la chaleur sur différents mélanges de ces substances

Cette étude présentait un certain intérêt pratique, car les pastilles obtenues avec les poudres légèrement chauffées possédaient un ensemble de caractères plastiques susceptibles d'être utilisés pour leur présentation à la consommation.

En poursuivant les recherches ainsi motivées, j'ai constaté que la vitesse de dissociation du bicarbonate de soude pulvérulent par la chaleur à la pression ordinaire est très diminuée lorsqu'il est mélangé à de faibles quantités de saccharine.

Mes premières expériences ont été faites dans des conditions industrielles. Les secondes ont été réalisées au laboratoire, avec du

(1) W. Swietoslawski, *Zeit. phys. Ch.*, 1909, t. 65, p. 513 ; t. 67, p. 78.
(2) *Loc. cit.*

bicarbonate de soude et de la saccharine purs et secs. Les mélanges étaient faits au tamis et exposés dans une étuve à 100-100°,5, sur des verres de montre. Les chiffres réunis dans le tableau suivant indiquent le sens des résultats de mes expériences.

Poids d'acide carbonique et d'eau formés à partir de 1000 grammes de bicarbonate de soude, par dissociation à 100° à la pression atmosphérique.

Durée de l'exposition à 100° H = 760	Expérience sur le bicarbonate de soude pur	Expérience sur le bicarbonate de soude mélangé avec 3 0/0 de saccharine
	gr	gr
1 heure	124	1,8
2 —	258	3,0
3 —	330	3,6
4 —	354	4,2
5 —	359	5,0
6 —	360	5,7
7 —	361	6,3
8 —	361	6,8
9 —	361	7,2
11 —	362	8,1
13 —	362	8,2
14 —	362	8,4

En 10 heures, avec le bicarbonate de soude pur, la dissociation atteint 98 0/0 de sa valeur théorique ; avec le bicarbonate de soude additionné de 3 0/0 de saccharine, elle n'a atteint que 2,2 0/0 de cette valeur.

Les circonstances ne m'ayant pas permis de continuer cette étude, j'en publie les premiers résultats brutaux sans commentaires.

Conclusion. — En présence d'une faible quantité de saccharine, la vitesse de dissociation du bicarbonate de soude en poudre, à 100°, est diminuée dans une forte proportion.

N° 24. — Sur les rapports entre la constante d'affinité et la structure de quelques bases organiques; par MM. M. BOURGEAUD et A. DONDELINGER.

(23.12.1924.)

Les principaux travaux effectués sur cette question sont dus à Ostwald (1) et ses élèves Walker (2), et Bredig (3). Ces travaux ont

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1885, t. **31**, p. 433 et *Zeit. physik. Ch.*, 1889 t. **3**, p. 170 et 418.
(2) *Zeit. physik. Ch.*, 1889, t. **4**, p. 319.
(3) *Zeit. phys. C.*, 1894, t. **13**, p. 289.

mis en relief l'influence du radical sur la constante d'affinité; et, pour un radical donné l'influence de la distance de ce radical à l'endroit de la molécule où se fait la dissociation électrolytique; plus voisine est la substitution, plus grande est l'influence. Les radicaux se diviseraient alors en 2 groupes: les radicaux négativants et les radicaux positivants; les premiers étant ceux qui favorisent l'absorption d'une charge ionique négative et les seconds ceux qui favorisent l'absorption d'une charge ionique positive.

Ces règles ne sont pas absolues; par exemple CH^3 étant un radical positivant, la triméthylamine devrait avoir une constante d'affinité plus grande que la diméthylamine; il n'en est rien. Cependant la diméthylamine a une constante d'affinité plus grande que la monométhylamine et que l'ammoniaque.

La connaissance des constantes d'affinité est extrêmement importante au point de vue stéréochimique. De nombreuses mesures ont été faites sur les acides organiques tandis que nous ne possédons que quelques données sur les bases organiques; les expérimentateurs dans ce dernier cas ayant eu à surmonter de grandes difficultés de préparation et de mesure (1).

Nos mesures portent sur 27 amines dérivant de l'aniline, de la benzylamine et de l'indanylamine. A notre connaissance, les nombres que nous indiquons sont les premiers publiés sur ce sujet (2); il en est certainement ainsi pour toutes les bases dérivées de l'indanylamine qui ont été préparées tout récemment par MM. Ch. Courtot et A. Dondelinger (3).

Les techniques physico-chimiques qui permettent d'atteindre les constantes d'affinité sont assez nombreuses; nous nous sommes arrêtés à la détermination du degré d'hydrolyse des chlorhydrates des bases aromatiques, bases qui sont toutes plus faibles que l'ammoniaque.

Pour un chlorhydrate ClM, la réaction d'hydrolyse est la suivante:

$$ClM + H^2O \rightleftarrows MOH + ClH$$

La base étant plus faible que l'acide chlorhydrique, toutes nos solutions de chlorhydrates sont acides. On peut déterminer quantitativement le degré d'hydrolyse x, c'est-à-dire la fraction de molécule transformée en acide et en base si l'on connaît la concentration en ions $\overset{+}{H}$ de la solution. La théorie classique indique que l'on a, dans le cas où l'on dissout une molécule de chlorhydrate dans V litres, pour une hydrolyse négligeable (inférieure à 1 0/0) et à la température de 25° :

$$p_H = 6,99 - \frac{1}{2} p_{MOH} - \frac{1}{2} \log \frac{1}{V}$$

d'où :

$$p_{MOH} = 2 \left[6,99 - p_H - \frac{1}{2} \log \frac{1}{V} \right] \quad \text{avec} \quad p_{MOH} = \log \frac{1}{K_b}$$

(1) WALKER, *loc. cit.*
(2) BOURGEAUD et DONDELINGER, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 1159.
(3) *C. R.*, 1923, t. 177, p. 536 et 1924, t. 178, p. 493.

Dans le cas où l'hydrolyse est supérieure à 1 0/0 on a les formules :

$$x\ 0/0 = 100 \cdot \frac{C_{\overset{+}{H}}}{C} = 100 \cdot C_{\overset{+}{H}} \cdot V$$

et

$$K_b = \frac{1 - x}{x^2} K_e V$$

En définitive pour déterminer K_b (constante d'affinité de la base) il suffit de déterminer V (ou la concentration) et $C_{\overset{+}{H}}$ ou p_H.

La concentration des solutions de chlorhydrates fut obtenue par pesée de la substance pure et sèche celle-ci étant dissoute avec de l'eau de conductibilité (conductivité $= 1,2 \times 10^{-7}$ mho-centimètre) dans des vases en pyrex à la température de 15°. Nous nous sommes assurés de la pureté de nos chlorhydrates en les dosant par NaOH $n/10$ en présence de phénolphtaléine et en solution alcoolique d'après le procédé de Menschutkin (1).

Dans la plupart des cas les solutious réalisées sont $m/10$; dans les autres cas qui correspondent à des corps très hygroscopiques ou à des corps dont nous ne possédions que de petites quantités nous avons opéré avec des concentrations plus faibles.

Les p_H ont été déterminés par voie électrométrique eu employant soit l'électrode à quinhydrone 0,005 M soit l'électrode à hydrogène. Toutes les mesures de forces électromotrices ont été faites par rapport à l'électrode an calomel $n/10$ et nous avons appliqué l'extrapolation de Bjerrum (2) lorsqu'elle n'atteignait pas 2 millivolts. Les piles réalisées étaient les suivantes :

Hg	Hg^2Cl^2	KCl N/10	KCl 1,75 M ou KCl 3,5 M	Solution + Quinhydrone 0,005 M	Pt

ou bien :

Hg	Hg^2Cl^2	KCl N/10	KCl 1,75 M on KCl 3,5 M	Solution	Pt H^2 ↗

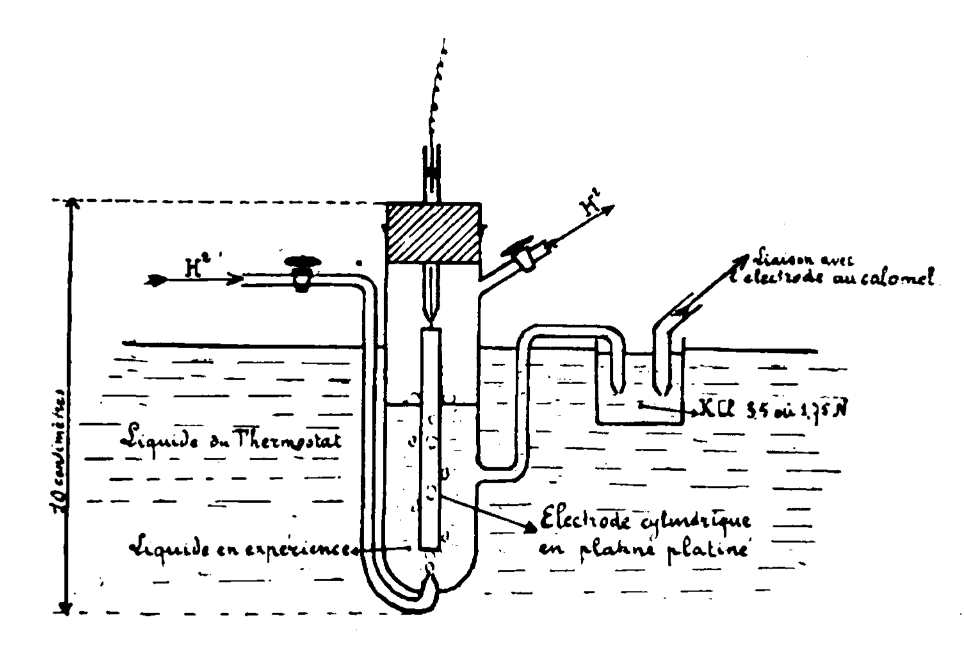
Nous avons employé le plus souvent l'électrode à quinhydrone, après nous être assurés que la quinhydrone ne réagissait pas sur les solutions préparées. Lorsqu'il n'en était pas ainsi nous lui avons substitué l'électrode à hydrogène.

L'ensemble de la pile était plongé dans un thermostat à liquide maintenu à 25 ± 0°,05; la température étant repérée par un thermomètre étalon. Les électrodes habituelles à hydrogène ne se prêtent pas à la manipulation dans un thermostat à liquide; nous avons utilisé le modèle schématisé ci-dessous. Cet appareil est extrêmement robuste, facilement lavable et tel que les contacts

(1) *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 316 et Meuschutkin et Dyboski, *J. R.*, 1897, t. **29**, p. 240 et *C. R.*, 1897, t. **2**, p. 435.
(2) *Zeit. f. Elektroch.*, 1911, t. **17**, p. 389.

hétérogènes correspondant aux différences de potentiel soient tous plongés dans le liquide du thermostat. L'électrode est constituée par un cylindre creux en platine, platiné dans les conditions habituelles et placé de telle sorte que le dégagement d'hydrogène gazeux se fasse en partie par son axe.

La force électromotrice de la pile était déterminée par la méthode d'opposition de Poggendorff en employant : comme instrument de



zéro un galvanomètre à cadre mobile Chauvin et Arnoux; comme source de courant continu un accumulateur de 1500 ampères-heure afin d'avoir une grande constance dans la force électromotrice et comme force électromotrice de comparaison une pile Weston étalonnée sur une pile Weston Standard américaine.

Dans le cas de l'électrode à quinhydrone le p_H est calculé par la formule connue, correspondant à une électrode au calomel $n/10$

$$p_H = \frac{0,3612 - e}{0,05913}$$

e étant la force électromotrice de la pile réalisée. Dans le cas de l'électrode à hydrogène nous avons fait la correction de pression la pression étant elle-même corrigée et nous avons appliqué la formule :

$$p_H = \frac{e_{\text{corrigée}} - 0,3376}{0,05913}$$

Les p_H que nous indiquons sont exacts certainement à la 2ᵉ décimale près. Les autres sources d'erreurs ont été réduites autant qu'il était compatible avec les moyens dont nous disposions et nous pouvons assurer les constantes d'affinité à 10 0/0 près ; erreur

relative assez grande mais portant sur des nombres très petits s'étageant entre 10^{-7} et 10^{-15}.

1re Série d'expériences.

Dans cette série nous avons étudié l'aniline, l'indanylamine, la benzylamine, leurs dérivés mono- et diméthyliqnes mono- et diéthyliques. Les résultats sont consignés dans le tableau I; ils se rapportent à 15 amines parmi lesquelles seules l'aniline, la benzylamine, la diméthylbenzylamine et la diéthylbenzylamine avaient déjà été étudiées par des auteurs dont les noms sont indiqués dans la dernière colonne. (Pages 282, 283 et 284.)

il résulte de l'examen de ce tableau que l'aniline a une constante d'affinité plus faible que l'indanylamine, celle-ci ayant une constante d'affinité plus faible que la benzylamine. Ces résultats peuvent s'expliquer qualitativement en considérant les structures des molécules au point de vue spatial et la symétrie de ces structures. L'aniline est de ces 3 bases celle qui a la structure la plus rassemblée et la plus symétrique; l'atome d'azote au voisinage duquel se fait la scission ionique est très proche de l'ensemble du radical phényl et est placé dans le plan de symétrie de la molécule. Dans le cas de l'indanylamine il n'y a plus de plan de symétrie et l'atome d'azote est situé sur le pourtour de la molécule. Ce fait est encore plus marqué dans la benzylamine; l'atome d'azote étant situé à l'extrémité d'une chaîne latérale et éloigné de la masse centrale de la molécule. La scission ionique est donc plus probable dans le dernier cas que dans le second et *à fortiori* que dans le premier; la benzylamine aura donc un degré de dissociation plus grand que l'indanylamine et celle-ci que l'aniline.

Dans les 3 séries l'influence de la substitution de 1 ou 2 radicaux méthyl est très nette; il y a toujours abaissement de la constante d'affinité, contrairement à ce qui se passe avec l'ammoniaque. Le radical CH^3 dans les dérivés mono-substitués joue le rôle d'un radical négativant. La substitution d'un second CH^3 tout en donnant une base plus faible que l'amine primaire conduit à une base plus forte que l'amine secondaire dans le cas de l'indanylamine et de la benzylamine et plus faible dans le cas de l'aniline. Les résultats obtenus dans le cas des dérivés di-substitués sont d'accord avec des observations antérieures de Bredig (1) qui avait déjà indiqué que le radical CH^3 est tantôt positivant, tantôt négativant.

La substitution de 1 ou 2 radicaux C^2H^5 donne des bases plus faibles pour l'indanylamine, plus faibles ou plus fortes pour la benzylamine et plus fortes pour l'aniline. Ce fait peut s'expliquer en admettant que le radical C^2H^5 est spécifiquement positivant et que son influence est d'autant plus grande que le rapport de sa masse à la masse de la molécule dans laquelle il est substitué est plus grand. Il est à noter que la constante d'affinité de l'éthylbenzylamine est un peu aberrante, cela tient à la grande instabilité de son chlorhydrate.

(1) *Zeit. phys. Ch.*, 1894, t. 13, p. 304.

Tableau 1.

Chlorhydrate de	Concentration moléculaire	Electrode employée	F. é. m. de la pile	p_H	$C_{\overset{+}{H}}$	Degré d'hydrolyse 0/0	Constante d'affinité K_b	Auteurs
⌬—NH^2	»	»	»	»	»	»	$4,6 \times 10^{-10}$	**Lunden** (1).
⌬—N(CH^3, H)	0,055	A hydrogène	0v,5027	2,78	0,0016	2,96	$2,1 \times 10^{-10}$	
⌬—N(CH^3, CH^3)	0,065	»	0,4900	2,57	0,00265	4,08	$9,3 \times 10^{-11}$	
⌬—N(C^2H^5, H)	0,0517	»	0,5124	2,95	0,00110	2,13	$1,05 \times 10^{-9}$	
⌬—N(C^2H^5, C^2H^5)	0,083	Quinhydrone	0,1398	3,74	0,00018	0,21	$2,7 \times 10^{-8}$	

NH^2							
CH^3-N-H	0,1	»	0,1326	3,86	0,00013	0,14	$5{,}65 \times 10^{-[illegible]}$
CH^3-N-CH^3	0,1	»	0,1179	1,11	0,000077	0,07	$1{,}7 \times 10^{-7}$
C^2H^5-N-H	0,1	»	0,1126	4,20	0,0000625	0,06	$2{,}7 \times 10^{-7}$
C^2H^5-N-C^2H^3	0,1	»	0,1336	3,85	0,00014	0,14	$5{,}2 \times 10^{-8}$

TABLEAU I (*Suite*).

Chlorhydrate de	Concentration moléculaire	Electrode employée	F. é. m. de la pile	v_H	C_{H^+}	Degré d'hydrolyse 0/0	Constante d'affinité K_b	Auteurs
$C_6H_5-CH^2-NH^2$	»	»	»	»	»	»	$2,4 \times 10^{-5}$	Bredig (2).
$C_6H_5-CH^2-N(H)(CH^3)$	0,0549	A hydrogène	0^v5784	4,07	0,000085	0,15	$7,95 \times 10^{-8}$	
$C_6H_5-CH^2-N(CH^3)(CH^3)$	—	—	—	—	—	—	$1,05 \times 10^{-5}$	Goldschmitt und Salcher (3).
$C_6H_5-CH^2-N(C^2H^5)(H)$	0,0665	Quinhydrone	0,1288	3,93	0,0001175	0,176	$5,04 \times 10^{-8}$	
$C_6H_5-CH^2-N(C^2H^5)(C^2H^5)$	—	—	—	—	—	—	$3,6 \times 10^{-5}$	Goldschmitt und Salcher (3).

TABLEAU II.

Chlorhydrate de	Concentration moléculaire	Électrode employée	F. é. m de la pile	p_H	C_{H^+}	Degré d'hydrolyse 0/0	Constante d'affinité
Phénylindanylamine	0,1	Quinhydrone	0v2379	1,48	0,0334	33,4	$6,25 \times 10^{-13}$
Orthotolylindanylamine..........	0,1	»	0,2927	1,16	0,0693	69,3	$6,7 \times 10^{-14}$
Métatolylindanylamine...........	»	»	0,2561	1,775	0,0168	16,8	$3,1 \times 10^{-12}$
Paratolylindanylamine	»	»	0,2738	1,48	0,0333	33,3	$6,3 \times 10^{-13}$
Métanitrophénylindanylamine....	»	»	0,3012	1,014	0,0969	96,9	$3,5 \times 10^{-15}$
Paranitrophénylindanylamine....	»	»	0,3019	1,003	0,0994	99,4	$7,4 \times 10^{-16}$
Xylylindanylamine	»	»	0,2846	1,295	0,0507	50,7	2×10^{-13}
Méthylbenzylindanylamine	»	»	0,1290	3,925	0,00012	0,12	$7,4 \times 10^{-8}$
Diindanylamine	0,0134	»	0,1155	4,155	0,00007	0,52	$2,9 \times 10^{-8}$
Méthyldiindanylamine............	0,1	»	0,1948	2,81	0,0015	1,5	$4,4 \times 10^{-10}$
α-Naphtyldiindanylamine	»	»	0,2791	1,39	0,0409	40,9	$3,7 \times 10^{-13}$
β-Naphtyldiindanylamine........	0,0365	»	0,2747	1,46	0,0345	94,45	$1,8 \times 10^{-14}$

Dans ce tableau, nous n'avons pas fait l'extrapolation de Bjerrum pour la métanitrophénylindanylamine (4 millivolts) et la β-naphtyldiindanylamine (2,2 millivolts). Les forces électromotrices indiquées correspondent à la liaison avec KCl 3,5 M.

TABLEAU III.

Chlorhydrate de	Concentration moléculaire	Electrode employée	F. é. m. de la pile	v_H	$C_{\overset{+}{H}}$	x 0/0	K_b	K_b indiqué par Bredig
CH^3—⬡—NH^2 ; CH^3	0,1	A hydrogène	0^v5073	2,87	0,00135	1,35	$5,65 \times 10^{-10}$	
⬡—NH^2 ; CH^3	»	»	0,4996	2,74	0,00182	1,82	$3,1 \times 10^{-10}$	$3,3 \times 10^{-10}$
⬡—NH^2 ; CH^3	»	»	0,5100	2,945	0,00122	1,22	7×10^{-10}	6×10^{-10}
CH^3—⬡—NH^2	»	»	0,5043	2,82	0,00152	1,52	$4,5 \times 10^{-10}$	2×10^{-9}

	K_b	Références
Métanitroaniline	4×10^{-12}	Löwenherz. *Zeit. physik. Ch.*, 1898, t. **25**, p. 385.
Paranitroaniline	1×10^{-12}	— — —
α-Naphtylamine	$9,9 \times 10^{-11}$	Farmer et Warth. *Journ. Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 1713.
β-Naphtylamine	$2,0 \times 10^{-10}$	— —

2e Série d'expériences.

Cette série a pour but de mettre en évidence l'influence de la substitution du radical indanyl à un atome d'hydrogène dans les amines suivantes : aniline, ortho, méta et paratoluidines ; méta et paranitroaniline, xylidine, méthylbenzylamine, α-naphtylamine, indanylamine, méthylindanylamine et β-naphtylindanylamine.

Nous consignons dans le tableau II, les résultats relatifs aux dérivés indanyliques et dans le tableau III les résultats correspondant aux amines non substituées par rapport au radical indanyl et qui ne se trouvent pas dans le tableau I.

Bredig (1) indique que l'orthotoluidine est plus faible que la méta et celle-ci que la para, en accord avec la règle formulée au début. Nos expériences nous ayant montré que l'ortho, la méta et la paratolylindanylamine ne se classaient pas dans cet ordre ; nous avons repris des déterminations relatives à l'ortho, la méta et la paratoluidine. Pour ces 3 dernières amines nous obtenons le même classement que pour les tolylindanylamines : l'ortho est plus faible que la para, qui, à son tour, est plus faible que la méta. Ces résultats sont en désaccord avec la règle relative à la position du substituant et conduisent à admettre que la substitution en méta est celle qui a le moins d'influence sur la constante d'affinité. De plus ces résultats montrent que la substitution du radical indanyl dans une famille d'amines isomères ne change pas le classement de ces amines ; cette dernière conclusion se vérifiant encore dans le cas des méta et paranitroaniline et des méta et paranitrophénylindanylamine.

Ces faits confirment la remarque de Walker (2) à savoir que la substitution en para d'un CH^3 n'exerce que très peu d'influence sur la constante d'affinité comme on s'en rend compte en comparant d'une part l'aniline ($K_b = 4,6 \times 10^{-10}$) et la paratoluidine ($K_b = 4,5 \times 10^{-10}$) ; et d'autre part la phénylindanylamine ($K_b = 6,25 \times 10^{-13}$) et la paratolylindanylamine ($K_b = 6,3 \times 10^{-13}$).

La comparaison des tableaux II et III montre de la façon la plus nette que la substitution du radical indanyl à un atome d'hydrogène, dans toutes les amines étudiées, y compris l'indanylamine et la β-naphtylindanylamine abaisse toujours la constante d'affinité. Le radical indanyl comme le radical phényl joue toujours le rôle d'un radical négativant.

(Laboratoire de Chimie-Physique de l'Institut chimique de Nancy.)

N° 25. — Sur la préparation des acides organiques par la méthode des organomagnésiens ; par M. D. IVANOFF.

(10.12.1924.)

I. — Historique.

M. Grignard (3) a préparé par sa méthode des organomagnésiens les acides acétique, propionique, isovalérique, isocaproïque et hep-

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*
(3) *Ann. de Chimie*, 1901, t. 3, p. 451.

tylique, mais il n'indique le rendement que pour l'acide isocaproïque qui est de l'ordre de 55 0/0. Il fait la préparation du magnésien de l'halogénure et la fixation du gaz carbonique à température ordinaire. Après M. Grignard, d'autres auteurs ont appliqué sa méthode pour préparer divers acides. Nous allons exposer ces travaux par ordre chronologique.

Y. Houben et Kesselkaul (1) ont préparé les acides acétique, propionique et phénylacétique. Le magnésien est fait à basse température et la fixation du gaz carbonique à température ordinaire. Le rendement obtenu pour l'acide acétique est mauvais à cause de sa grande solubilité dans l'eau et celui de l'acide propionique est de 40 0/0 (il indique 50 0/0). Le rendement de l'acide phénylacétique varie d'après l'halogénure employé, ainsi avec le bromure de benzyle ils l'obtiennent avec 10 0/0, tandis qu'avec le chlorure de benzyle il s'élève à 60 0/0. N. Zelensky (2) prépare dans les conditions indiquées par Grignard, avec un rendement de 40 0/0, quelques acides hydroaromatiques : méthyl-1-cyclohexanoïque-3, diméthyl-1.3-cyclohexanoïque-5, méthyl-1-cyclopentanoïque-3 et cycloheptanoïque. Le même auteur (3) prépare quelques acides : isocaproïque, méthyléthyl-2-propionique, heptylique et hexahydrobenzoïque, à partir de naphte brut qui est chloruré; puis on fait le magnésien et le gaz carbonique est fixé après refroidissement du magnésien. Le rendement atteint jusqu'à 60 0/0.

Grignard (4) prépare l'acide benzoïque à partir de C^6H^5Br avec un rendement de 41,5 0/0. Zelinsky (5) prépare le même acide à partir de C^6H^5I, de même l'acide phénylacétique, avec 60 0/0. Les deux auteurs opèrent dans les conditions indiquées par Grignard.

F. Bodroux (6) obtient l'acide oxy-2-naphtoïque avec un rendement de 20 0/0, et Malmgren (7), l'acide α-monobromcamphorique avec 51 0/0.

Bodroux (8), en cherchant à obtenir les dérivés halogénés symétriques de la benzophénone à partir de $C^6H^4(Br)^2$ et $C^6H^4(Cl)^2$, constate qu'à 36° (T d'ébullition de l'éther) la cétone se fait avec un rendement de 50°-55 0/0, tandis qu'à 0° il est de 18-26 0/0 et à — 10° tombe à 4-6 0/0; par contre, il se fait un acide monohalogéné dont le rendement avec la baisse de la température augmente et, à — 10°, atteint 76-80 0/0.

Plus tard, Grignard (9) obtient l'acide phénylpropionique avec un rendement de 50 0/0 en faisant l'absorption du gaz carbonique à température ordinaire. Acree (10) à froid prépare l'acide α-naphtylique avec un rendement presque quantitatif. Houben (11) prépare à

(1) *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 2519.
(2) *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 2687.
(3) Brevet Kl. 120, n° 151880, 21 février 1902 (*C.*, 1904, II, p. 70).
(4) *C. R.*, t. **130**, p. 1322-24.
(5) *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 2692.
(6) *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 617.
(7) *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2608.
(8) *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 710.
(9) *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1049.
(10) *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 625.
(11) *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 3796.

froid l'acide hydropinènecarbonique avec 40 0/0. Meyer et Tögel (1) préparent l'acide benzoïque à basse température avec un rendement de 90,30 0/0. Julius Schmidt (2) à chaud (36°) obtient l'acide triphénylacétique avec 83 0/0.

Barbier et Grignard (3) préparent l'acide menthanedicarbonique-1.8, mais n'indiquent pas les conditions de carbonatation et le rendement. Zelinsky (4) fait l'acide cyclopentanecarbonique avec 54 0/0.

Bernardo Oddo (4), pour préparer l'acide α-pyrrolcarbonique, fait la carbonatation en 2 heures, 1 heure à froid et 1 heure en chauffant au B.-M. Le rendement obtenu est 25-30 0/0. Houben, A. Schottmüller et Freund (5) ont appliqué la méthode de Grignard sur les acides aminés, ainsi l'acide *p*-méthylamino-*m*-méthylbenzoïque obtenu en opérant la carbonatation à température ordinaire, puis ou chauffe à 200°, le rendement est très mauvais. L'acide-*p*-éthylamino-*m*-méthylcarbonique est préparé avec un rendement de 12 0/0 en faisant la carbonatation pendant 24 heures à 225°.

Houben et Dœscher (6) préparent l'acide hydropinènecarbonique sans indiquer le mode de carbonatation et le rendement. B. Oddo (7) signale une migration du groupe -COOH dans certains cas et surtout à chaud, il n'indique pas le rendement qu'il obtient pour quelques acides oxybenzoïques. Enfin, A. Oskerko (8) prépare l'acide nondécilique à froid. L'auteur indique qu'il se fait en même temps l'hexatriacontane, mais ne donne pas le rendement de l'acide.

II. — Partie théorique et expérimentale.

Le rendement en acide qui se fait d'après les réactions :

(1) $$\text{R-MgX} + \text{CO}^2 = \text{R-COOMgX}$$
$$\text{R-COOMgX} + \text{H}^2\text{O} = \text{R-COOH} + \text{MgX-OH}$$

est diminué par la formation d'autres corps comme l'hydrocarbure, l'alcool primaire, la cétone symétrique et l'alcool tertiaire qui proviennent de réactions secondaires. Ainsi, deux molécules d'halogénure d'alcoyle peuvent réagir sur un atome de magnésien et donner l'hydrocarbure correspondant :

(2) $$2\text{R-X} + \text{Mg} = \text{R-R} + \text{MgX}^2$$

Une oxydation du magnésien conduit à la formation de l'alcool primaire correspondant :

(3) $$\text{R-MgX} + \text{O} = \text{R-OMgX}$$
$$\text{R-OMgX} + \text{H}^2\text{O} = \text{R-OH} + \text{MgX-OH}$$

(1) *Lieb. Ann.*, 1906, t. **347**, p. 62.
(2) *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 634.
(3) *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 255.
(4) *Gazz. chim. ital.*, 1909, t. **39**, I, p. 649.
(5) *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 4, 4490.
(6) *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 3437.
(7) *Gazz. chim. ital.*, 1911, t. **41**, I, p. 255.
(8) *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1914, t. **46**, p. 414.

Si une molécule de magnésien carbonaté réagit sur une molécule de magnésien, il se fait la cétone correspondante :

(4) $$R\text{-}CO^2MgX + R\text{-}MgX = R\text{-}CO\text{-}R + (MgX)^2O$$

Enfin, une molécule de magnésien carbonaté et deux molécules de magnésien, donnent naissance à l'alcool tertiaire correspondant :

(5) $$R\text{-}CO^2MgX + 2R\text{-}MgX = (R)^3\text{-}C\text{-}OMgX + (MgX)^2O$$

$$(R)^3\text{-}C\text{-}OMgX + H^2O = (R)^3\text{-}C\text{-}OH + MgX\text{-}OH$$

L'étude des causes de la formation de l'hydrocarbure n'a pas été faite, toutefois, il semble, d'après les résultats obtenus par J. Houben et L. Kesselkaul (*loc. cit.*) que la nature de l'halogène joue un rôle important; ainsi, dans la préparation de l'acide phénylacétique à partir de $C^6H^5CH^2Br$, le rendement en acide est de 10 0/0, tandis qu'à partir de $C^6H^5CH^2Cl$ il est de l'ordre de 60 0/0. Le produit secondaire formé dans les deux cas est le dibenzyle.

Schröter (1), en faisant la carbonatation du magnésien de C^6H^5Br à température ordinaire après décomposition, isole peu d'acide benzoïque, mais surtout du triphénylcarbinol. A 36° et après fixation de 1/3 de molécule de gaz carbonique, le même auteur (2) n'obtient pas du tout d'acide, mais le triphénylcarbinol et la benzophénone. Il semble que la haute température favorise la formation du carbinol. Il paraît, au contraire, que l'acide se fait avec de meilleurs rendements quand la carbonatation du magnésien se fait à basse température. Le premier qui ait fait cette carbonatation à basse température (0°) était N. Zelinsky (1902, *loc. cit.*) et il a obtenu quelques acides aliphatiques avec un rendement de 60 0/0. On n'a pas tiré profit de cet avantage et nous voyons plus tard d'autres auteurs, parmi lesquels M. Grignard lui-même, préparer divers acides en opérant la carbonatation à température ordinaire.

Nous avions besoin de l'acide valérique normal que nous avons préparé par la méthode de Grignard à partir de C^4H^9Cl. En même temps nous avons fait une étude des divers facteurs qui semblent régler cette réaction. Dans les expériences qui suivent, nous avons fait varier ces facteurs afin de trouver les meilleures conditions pour la préparation de l'acide. Les facteurs étudiés sont : temps, température, quantité de gaz et atmosphère du magnésien.

Dans chaque expérience nous avons employé 92 gr. de chlorure de butyle (1 mol.), 24 gr. de magnésium (1 atome) et 300 gr. d'éther anhydre.

La préparation du magnésien se fait pendant 6 heures en agitant le ballon de deux litres sur l'appareil de Grignard. Le magnésien final est décomposé avec de la glace en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique à 25 0/0. Comme la solution éthérée peut contenir, outre l'acide valérique, les produits secondaires non acides de cette réaction, on la neutralise avec une solution de soude afin d'extraire l'acide. Le valérate de sodium est décomposé avec

(1) *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 3005.
(2) *D. ch. G.*, 1907, t. 40, II, p. 1584.

l'acide minéral et l'acide valérique qui surnage est extrait à l'éther, séché et distillé.

Les autres produits sont fractionnés sous vide.

1re Expérience. — Après avoir préparé le magnésien, on fait passer un courant de gaz carbonique pendant 10 heures à température ordinaire. Le gaz est desséché par un flacon laveur et une colonne à ponce sulfurique, sa vitesse est telle qu'on compte facilement les bulles.

L'acide valérique est obtenu avec un rendement de 25 0/0.

2e Expérience. — Le magnésien est préparé dans une atmosphère d'azote. Le courant de gaz carbonique est maintenu aussi pendant 10 heures.

Rendement moyen de quelques expériences en acide : 27 0/0.

3e Expérience. — Dans cette expérience comme dans celles qui suivent, le magnésien est fait en atmosphère d'azote. Le magnésien est refroidi pendant 1 heure dans un mélange de glace et de sel marin (— 2 ,°) et l'absorption du gaz carbonique s'est faite pendant 10 heures.

Rendement moyen en acide, 36 0/0.

4e Expérience. — Il semble résulter de l'expérience 3 que la basse température favorise la formation de l'acide. Dans la 4e expérience, le seul changement apporté a été *d'augmenter la vitesse de formation du composé $C^4H^9CO^2MgCl$, de façon à ce qu'il n'ait pas le temps de reagir sur l'excès de magnésien, afin d'éviter l'accomplissement des réactions (2) et (3).*

Pour la bonne dessiccation du gaz, l'appareil dessiccateur a été renforcé encore avec une grande colonne à ponce sulfurique. L'appareil de Grignard n'agitant pas assez à cause de sa trop grande charge (mélange réfrigérant et ballon), nous avons fait l'agitation à la main. Le ballon est détaché du réfrigérant et bouché. La fixation du gaz carbonique se fait très vite. On continue l'agitation jusqu'à ce que la vitesse d'absorption du gaz devienne très faible. 18 à 20 litres sont fixés en 50 minutes.

Pour achever la réaction on continue à faire passer le gaz carbonique en agitant cette fois avec l'appareil de Grignard (1). Au bout de peu de temps le gaz carbonique ne se fixe plus.

Rendement moyen en acide de plusieurs expériences, 80 0/0.

Nota 1. — Avec C^4H^9Br, le rendement atteint 86 0/0. Cette augmentation du rendement est due à la meilleure utilisation du C^4H^9Br dans la préparation du magnésium (2).

Nota 2. — Si on opère sur deux molécules grammes de C^4H^9Cl ou C^4H^9Br, le rendement en acide diminue. Le rendement sera toujours bon, même si on opère sur de grande quantité de magnésien, si-on s'arrange de façon qu'il soit siphoné du ballon où il est fait daus un autre où s'effectue la carbonatation.

5e Expérience. — Cette expérience et la suivante ont été faites en vue de la préparation de la nonanone-5 (valérone, dibutylcétone).

(1) Au lieu d'agiter à la main, on peut faire l'agitation au moyen d'un moteur électrique.

(2) Gilmen et Mayer, *Am. chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 159.

Après avoir refroidi le magnésien dans le mélange glace et sel, nous avons fixé 12 litres de gaz carbonique (1/2 mol.) en 1 h. 20. L'agitation a duré 14 heures, toujours en refroidissant le ballon.

Nous avons isolé 30 gr. d'acide valérique, 10 gr. de valérone et 16 gr. de tributylcarbinol (voir ci-dessous préparation, synthèse et constantes) qui correspondent en pour cent du chlorure de butyle employé : 30 0/0 d'acide, 14 0/0 de valérone et 21 0/0 de carbinol.

6e Expérience. — La préparation de la valérone a été faite à 36°. 12 litres de gaz carbonique sont fixés à température ordinaire en 2 heures. Puis le ballon est chauffé à douce température pendant 14 heures au moyen d'une lampe électrique. L'agitation est maintenue pendant tout ce temps.

Nous avons isolé 8 gr. d'acide (8 0/0), 5 gr. de valérone (7 0/0) et 30 gr. de carbinol (45 0/0).

7e Expérience. — Le but de cette expérience est la préparation du tributylcarbinol. D'après l'équation (5) il faut un tiers de molécule de gaz carbonique pour la formation d'une molécule de carbinol.

8 litres (1/3 mol.) de gaz carbonique ont été fixés à température ordinaire en 1 h. 1/2 et le ballon est chauffé comme plus haut pendant 14 heures.

Nous avons isolé 9 gr. d'acide (9 0/0). 8 gr. de valérone (11 0/0) et 34 gr. de tributylcarbinol (51 0/0).

Étude des produits secondaires formés à basse température.

Les produits secondaires dans la préparation de l'acide valérique provenant de plusieurs préparations (à partir de C^4H^9Br et C^4H^9Cl) sont fractionnés sous vide.

Des trois fractions isolées, la première qui représente 18 0/0 du poids total ou 3,6 0/0 par rapport à l'acide (rendement de l'acide, 80 0/0), bout à pression ordinaire de 80° à 120° (la majeure partie à 118°). Son odeur est désagréable. Elle est composée de C^4H^9Br (P. Eb. = 100°) et C^4H^9Cl (P. Eb. = 78°) qui n'ont pas réagit et C^8H^{18} (P. Eb. = 125°). La présence de l'alcool butylique (P. Eb. = 116°) est exclue, puisque l'opération est faite en atmosphère de gaz inerte.

La deuxième fraction, qui est de l'ordre de 70,4 0/0 du produit total ou 11,1 0/0 par rapport à l'acide, bout de 78° à 82° sous 16 mm. Elle a l'odeur agréable, le point d'ébullition et les autres constantes de la nonanone-5. La troisième fraction représente 11,5 0/0 du produit total ou 2,3 0/0 par rapport à l'acide, bout de 115° à 120° sous 16 mm. Elle cristallise en la refroidissant dans de la glace. Son odeur est très désagréable. C'est le tributylcarbinol.

Il résulte de cette étude qu'à basse température, parmi les produits secondaires, c'est la cétone qui prédomine.

Nota. — Il paraît y avoir une contradiction entre cette conclusion et celle de l'expérience 5; mais il faut remarquer qu'ici la réaction ne se fait qu'en un temps très court (1 h.-1 h. 1/2), tandis que dans l'expérience 5, elle se fait en 14 heures et c'est le produit final, l carbinol, qui s'obtient.

Conclusions.

1° *Pour avoir de bons rendements en acide valérique, il faut opérer à basse température et aussi vite que possible.*

(Supériorité de l'expérience 5 sur l'expérience 3).

2° Le tributylcarbinol se fait avec de bons rendements en opérant à chaud;

3° Parmi les produits secondaires, en faisant la carbonatation à basse température, c'est la dibutylcétone qui prédomine.

III. — Expériences pour d'autres acides.

Les expériences 3, 4 et 5 faites avec l'acide valérique ont été appliquées dans les mêmes conditions à la préparation de l'acide propionique, butylique, benzoïque et phénylacétique.

Acide propionique normal.

1re Expérience. — Le magnésien est fait en atmosphère d'azote avec une molécule gramme de bromure d'éthyle (109 gr.). La fixation du gaz carbonique a été faite à température ordinaire et a duré 15 heures.

Rendement en acide 16 gr. ou 22 0/0

2e Expérience. — La quantité de bromure d'éthyle est la même. La carbonatation est faite à —20° et elle a duré environ 1 heure.

Rendement en acide 50 gr. ou 72 0/0

Acide butyrique normal.

Chaque expérience est effectuée sur 100 gr. de bromure de propyle.

1re Expérience. — La carbonatation est effectuée à température ordinaire pendant 10 heures.

Rendement en acide 13 gr. ou 18 0/0

2e Expérience. — La carbonatation est faite à —20° et a duré 9 heures.

Rendement 40 gr. ou 54 0/0

3e Expérience. — La carbonatation est faite à —20° et a duré 1 heure.

Rendement 55 gr. ou 77 0/0

Acide phénylacétique.

Chaque expérience est effectuée sur une molécule gramme (126gr,5) de chlorure de benzyle.

1re Expérience. — La carbonatation est faite à température ordinaire et a duré 10 heures.

Rendement 70 gr. ou 51 0/0

2e *Expérience.* — La carbonatation est faite à — 20° et a duré 10 heures.

Rendement 90 gr. ou 66 0/0

3e *Expérience.* — La carbonatation est faite à — 20° et a duré 1 heure.

Rendement 108 gr. ou 79 0/0

Acide benzoïque.

Les expériences suivantes sont faites sur 100 gr. de bromure de phényle.

1re *Expérience.* — La carbonatation est faite à température ordinaire et a duré 6 heures.

Rendement 10 gr. ou 13 0/0

2e *Expérience.* — La carbonatation est faite à — 20° et a duré 6 heures.

Rendement 53 gr. ou 69 0/0

3e *Expérience.* — La carbonatation est faite à — 20° et a duré moins de 1 heure.

Rendement 62 gr. ou 80 0/0

Conclusions générales.

Les acides organiques se font avec de bons rendements si on opère à basse température et en faisant la carbonatation aussi vite que possible. Par conséquent, le facteur temps joue un rôle important dans le rendement de l'acide et conduit à modifier la technique ordinaire en la remplaçant par celle que nous avons indiquée.

IV. — Tributylcarbinol.

$$\begin{matrix} C^4H^9 \\ C^4H^9 \\ C^4H^9 \end{matrix} \Big> C\text{-}OH.$$

De la dernière fraction des produits secondaires dans la préparation de l'acide valérique, nous avons isolé un corps solide qui fond à + 20° et bout à 120° sous 10 mm. et vers 230-235° avec déshydratation partielle à la pression ordinaire :

$d_4^{18} = 0,844$ $n_D^{18} = 1,4448$

Réfraction spécifique : trouvé..... 0,317
— calculé..... 0,315

Analyse. — $0^{gr},1943$ de substance ont donné $0^{gr},2458$ d'eau et $0^{gr},6254$ de gaz carbonique, d'où en centièmes : Trouvé : H 0/0, 14,15; C 0/0, 77,62. — Calculé pour $C^{13}H^{28}O$: H 0/0, 14,09; C 0/0, 77,92.

L'analyse du corps correspond à la formule du tributylcarbinol, toutefois il ne réagit pas sur l'isocyanate de phényle et l'acide cyanique. D'autre part, si on distille ce corps à pression ordinaire, il se déshydrate très facilement comme tous les alcools tertiaires.

Synthèse. — Le schéma suivant indique sommairement le mode opératoire que nous avons employé pour préparer ce corps à partir du butanol-1 :

$$C^4H^9OH \rightarrow C^4H^9Br \rightarrow C^4H^9MgBr \rightarrow C^4H^9COOH \rightarrow$$
$$C^4H^9\text{-}CO\text{-}C^4H^9 + C^4H^9MgBr \rightarrow (C^4H^9)^3\text{-}C\text{-}OH$$

Le butanol-1 traité avec HBr d'après la méthode de M. Fournier (1) fournit le C^4H^9Br. La dibutylcétone est obtenue d'après la méthode catalytique de Senderens (2) en faisant passer l'acide valérique sur ThO^2 à haute température. Enfin, le tributylcarbinol en faisant réagir le C^4H^9MgBr sur $C^4H^9\text{-}CO\text{-}C^4H^9$ en milieu éthéré. Après décomposition du magnésien, le produit est extrait à l'éther et fractionné sous vide.

Le corps obtenu fond à + 20° et à pression ordinaire distille vers 230-235° avec déshydratation partielle.

Analyse. — 0gr,2758 de substance ont donné 0gr,7832 de gaz carbonique et 0gr,3408 d'eau, d'où en centièmes : Trouvé : H 0/0, 13,82 ; C 0/0, 77,47. — Calculé pour $C^{13}H^{28}O$: H 0/0, 14,09 ; C 0/0, 77,92.

Les constantes et l'analyse indiquent que ce corps est identique à celui décrit ci-dessus.

Dibutylbutylidène-méthane.

$$\begin{matrix}C^4H^9\\C^4H^9\end{matrix}\!\!>C = CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3.$$

Le tributylcarbinol chauffé avec de l'acide oxalique anhydre se déshydrate très facilement et fournit le dibutylbutylidène méthane.

C'est un liquide incolore à odeur un peu désagréable. Il bout sous 10 mm. à 90° et à 215°,5-216°,5 (corr.) à pression ordinaire.

$d_4^{20} = 0,7745$ $n_D^{20} = 1,4375$

Réfraction spécifique : trouvé...... 0,339
— calculé..... 0,338

Ce corps fixe très avidement une molécule de brome en solution chloroformique.

Analyse. — 0gr,1721 de substance ont donné 0gr,2173 d'eau et 0gr,5379 de gaz carbonique, d'où en centièmes : Trouvé : H 0/0, 14,10 ; C 0/0, 85,27. — Calculé pour $C^{13}H^{26}$: H 0/0, 14,38 ; C 0/0, 85,62.

Tributylméthane, $\begin{matrix}C^4H^9\\C^4H^9\\C^4H^9\end{matrix}\!\!\!>C\text{-}H.$

Le dibutylbutylidène-méthane en solution éthérée ou acétique et en présence de noir de platine, s'hydrogène facilement en fixant une molécule d'hydrogène et donne le tributylméthane.

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1908, t. 35, p. 621.
(2) *Ann. de Chimie*, 1913, t. 28, p. 257.

C'est un corps incolore qui bout à 217°,5-218°,5 (corr.).

$d_4^{18.5} = 0,7635$ $n_D^{18.5} = 1,4273$

Réfraction spécifique : trouvé...... 0,337
— calculé..... 0,336

Analyse. — 0gr,1610 de substance ont donné 0gr,2220 d'eau et 0gr,4979 de gaz carbonique, d'où en centièmes : Trouvé : H 0/0, 15,42; C 0/0, 84,37. — Calculé pour $C^{13}H^{26}$: H 0/0, 15,31; C 0/0, 84,70.

(Laboratoire de chimie organique
de l'Université de Nancy.)

N° 26. — Mécanisme de l'hydrogénation catalytique des phénols; par MM. G. VAVON et A. L. BERTON.

(12.12.1924.)

L'un de nous a montré, en collaboration avec M. Détrie (1) que le phénol, hydrogéné en présence de noir de platine, ne se transforme pas directement en cyclohexanol, mais donne intermédiairement de la cyclohexanone.

La quantité de cyclohexanone croît à mesure que l'hydrogène s'absorbe, elle passe par un maximum et disparaît en fin de réaction.

La valeur du maximum en cétone est fonction d'un grand nombre de facteurs : quantité et qualité du catalyseur, nature du solvant, concentration, température, etc.

Dans nos expériences, ce maximum n'a jamais dépassé 35 0/0 du phénol employé et dans beaucoup d'entre elles il s'est montré bien inférieur à ce taux (2). Néanmoins, la *formation de cyclohexanone n'est pas une réaction accessoire, la plus grande partie, sinon la totalité du cyclohexanol passe par ce stade intermédiaire.*

Ceci se conçoit si l'on se rappelle que dans un mélange fait au préalable, de phénol et de cyclohexanone, soumis à l'hydrogénation, la cétone disparaît bien plus vite que le phénol.

Le mécanisme de l'hydrogénation du phénol sera donc le suivant (à une retouche près que nous indiquerons par la suite) : *chaque molécule de phénol qui donne du cyclohexanol se transforme d'abord en cyclohexanone, laquelle quitte la surface du platine et pénètre dans la masse du solvant; les molécules de cyclohexanone reviennent ensuite au catalyseur, concurremment avec les molécules de phénol et se partagent avec celles-ci l'hydrogène activé.*

La valeur du coefficient de ce partage détermine celle du maximum en cétone, lequel peut donc être faible, bien que tout le cyclohexanol provienne de la cyclohexanone.

(1) G. Vavon et J. Détrie, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1231. — J. Détrie. Thèse de l'Université de Nancy, 1921.

(2) Depuis nos premières publications à ce sujet, Skita (*Liebigs Annalen*, 1923, t. **431**, p. 1) a pu obtenir 80 0/0 de cétone à partir des crésols en opérant à 70° et sous pression de 3 kgr. avec du platine colloïdal en présence d'acide chlorhydrique.

Le but du présent travail est d'étendre les résultats précédents à d'autres phénols et aussi d'apporter de nouvelles preuves de ce mécanisme d'hydrogénation.

Nous avons pu capter en effet, la cétone dès sa formation, en opérant en présence de chlorhydrate de semicarbazide, qui donne une semicarbazone et empêche la cétone de s'hydrogéner par la suite en alcool. La semicarbazone s'hydrogène pour son propre compte en cyclohexylsemicarbazide, dont le rendement est du même ordre que le rendement en cyclohexanol dans l'hydrogénation du phénol seul.

Cette égalité de rendement cadre bien avec notre hypothèse que le cyclohexanol provient, en presque totalité, de l'hydrogénation de la cyclohexanone formée intermédiairement. Nous exposerons successivement :

1° Les expériences faites sur le phénol et les trois crésols, en vue de déterminer la quantité de cétone libre à chaque instant de l'hydrogénation ;

2° La captation de la cétone par les chlorhydrates d'hydroxylamine et de semicarbazide et l'étude des dérivés ainsi formés ;

3° Les résultats obtenus dans l'hydrogénation des phénols en présence de nickel comme catalyseur.

Ce travail a été exposé à la séance du 11 mars 1923 de la Société chimique de France (section de Nancy) et résumé au *Bulletin* (4), t. **33**, p. 538.

1. — *Détermination de la cétone formée en cours d'hydrogénation.*

Toutes nos expériences ont été faites avec du noir de platine préparé ou régénéré selon la technique indiquée par l'un de nous à propos de sa méthode de préparation des alcools à partir des aldéhydes et des cétones (1).

L'appareil employé (fiole conique tubulée en relation avec un flacon Deville plein d'hydrogène) permet de lire à chaque instant le volume d'hydrogène absorbé et de faire des prélèvements de liquide en cours d'opération sans qu'il n'y ait sortie ou rentrée de gaz dans l'appareil.

Nous résumerons brièvement les résultats obtenus (2).

Vitesse de réaction. — Les crésols s'hydrogènent facilement, toutefois la vitesse de réaction, surtout dans le cas du dérivé ortho, est plus faible que pour le phénol ordinaire.

Les solvants se classent dans l'ordre suivant : acide acétique, éther, acétate d'éthyle, alcool (par vitesse décroissante).

Produits recueillis en fin de réaction. — On obtient toujours à côté de l'alcool une quantité notable du carbure cyclique saturé. Voici les quantités de ces corps isolées dans 4 opérations parallèles faites sur 100 gr. de chaque phénol dissous dans 100 gr. d'éther

(1) G. Vavon, *Annales de Chimie*, 1914, t. 1, p. 144.

(2) Pour de plus amples détails, voir la thèse de l'Université de Nancy de M. Berton, 1924 : *Mécanisme de l'hydrogénation catalytique des phénols par le noir de platine.*

(expériences faites avec un même échantillon de platine).

	Carbure	Alcool
Phénol	30	55
Ortho-crésol	19	68
Méta-crésol	28	57
Para-crésol	32	53

La formation de cyclohexaue a déjà été signalée par Willstätter et Hatt dans l'hydrogénation du phénol ordinaire par le noir de platine (1).

Dosage de la cétone. — Pour doser la cétone formée nous avons employé un procédé calqué sur celui de MM. Cambier et Brochet (2) pour le dosage de l'aldéhyde formique.

La cyclohexanone en solution aqueuse ou hydroalcoolique réagit sur le chlorhydrate d'hydroxylamine avec mise en liberté d'acide chlorhydrique en quantité équivalente à l'oxime formée. L'acide libre peut se titrer en présence d'hélianthine, le sel d'hydroxylamine étant neutre à ce réactif.

La formation d'oxime est presque quantitative pour la cyclohexanone et les trois méthylcyclohexanones (Rendement 97 à 99 0/0 avec un excès d'environ 20 0/0 de réactif). De plus, la réaction est très rapide, sauf dans le cas de l'orthométhylcyclohexanone pour laquelle le dosage demande 1/4 d'heure environ.

La concentration à employer pour le titrage est de l'ordre de 1 gr. de cétone par litre. La présence de phénol et de cyclohexanol ne perturbe pas le dosage.

Quand on opère dans l'acide acétique comme solvant, la technique doit être modifiée par suite de la présence de cet acide.

On neutralise la prise d'essai à la soude et on l'agite avec de l'éther qui dissout la cétone. On fait le dosage sur la solution éthérée en présence d'eau. Cette technique est plus longue et moins précise que la précédente, elle était suffisante pour le but que nous nous proposions.

Résultats obtenus. — L'hydrogénation des crésols comme celle du phénol, donne la cétone correspondante dont la quantité croît d'abord, passe par un maximum et disparaît pratiquement en fin d'expérience.

Exemple : 7^{gr},2 de métacrésol dans 100 cc. d'éther ont donné :

Volume d'hydrogène absorbé cc	Méthylcyclohexanone 0/0
0	0.0
750	6.6
1500	7.8
2250	9
3000	8.5
3750	7.6
4500	5.7
5240	0.0

(1) Willstatter et Hatt, *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 1471.
(2) Cambier et Brochet, *Bull. Soc. chim.* (3), 1895, t. 13, p. 401.

Toutes choses égales d'ailleurs, le maximum en cétone est plus élevé dans l'acide acétique que dans l'éther, dans l'éther que dans l'alcool. Il diminue quand diminue la concentration initiale. Il est plus élevé pour le phénol que pour les crésols (phénol 35 0/0, ortho-crésol 16,5 0/0, méta-crésol 17,5 0/0, para-crésol 15 0/0. Résultats obtenus sur 1/10 de molécule dissous dans 25 cc. d'acide acétique).

Hydrogénation du mélange phénol + cyclohexanone. — Nous avons enfin vérifié sur un mélange équimoléculaire d'ortho-crésol et d'ortho-méthylcyclohexanone, que, par hydrogénation, la cétone disparaît plus vite que le phénol (pour doser l'orthocrésol, nous avons employé l'iode en excès en présence de bicarbonate de soude : 4 atomes d'iode sont absorbés pour donner un dérivé diiodé. L'excès d'iode est titré par l'hyposulfite (1). La présence de crésol ou d'ortho méthylcyclohexanol ne gêne pas le dosage).

Exemple. — Ortho-méthylcyclohexanone, 9gr,4 ; ortho-crésol, 8gr,46 dissous dans 40 cc. d'alcool :

Volume fixé	Crésol	Cétone
0	100	100
1750	85	54
3500	69	18
5250	49	5
7000	25	3
8350	0	0

Ainsi, la méthylcyclohexanone, dans les conditions de cette expérience, s'hydrogène bien plus facilement que l'ortho-crésol. On comprend donc que, dans l'hydrogénation de l'ortho-crésol seul, le maximum en méthylcyclohexanone reste faible.

Rôle des combinaisons moléculaires dans l'hydrogénation des phénols. — On peut être surpris de ce que la molécule de cyclohexanone qui, à sa naissance, se trouve sur le platine et en présence d'hydrogène activé, ne s'hydrogène pas, mais quitte le catalyseur et pénètre dans la masse du solvant.

Peut-être peut-on trouver une interprétation de ce fait dans l'existence d'une combinaison moléculaire entre la cyclohexanone et le phénol : *la cétone, dès sa formation serait captée par le phénol contenu dans la masse du solvant pour donner une association moléculaire qui reviendrait s'hydrogéner ultérieurement.*

Schmidlin et Lang (2) en étudiant le point de solidification des mélanges phénol + cyclohexanone, ont montré l'existence d'une combinaison équimoléculaire.

Nous avons constaté que cette combinaison se fait avec un notable dégagement de chaleur.

Dans un cryoscope entouré d'eau maintenue vers 50°, on introduit 11 gr. de phénol et une ampoule de verre contenant 11gr,2 de cyclohexanone. Lorsque l'équilibre de température est établi, on brise l'ampoule et on mélange rapidement les deux corps. On constate

(1) Redmann, Weith et Brock, *Chem. News*, 1914, t. 110, p. 178.
(2) Schmidlin et Lang, *D. ch. G.*, 1910, t. 43, p. 2810.

un dégagement de chaleur *instantané :* dans notre expérience, le thermomètre monta de 47°,5 à 62°, soit une élévation de température de 14°,5.

Cette combinaison existe encore à température plus élevée. Elle se fait aussi dans le cas des crésols : 7gr,5 de chaque crésol mélangés (comme précédemment) à 7gr,5 de la cétone correspondante ont donné les élévations de températures suivantes :

Ortho-crésol	de 100° à 110°
Méta-crésol............	de 103°,5 à 112°,5
Para-crésol...........	de 98° à 107°,5

Dans les mêmes conditions, 7gr,5 de phénol + 7gr,5 de cyclohexanone ont donné 100° à 112°.

La combinaison subsiste en solution, comme le montre le tableau suivant où figurent les élévations de températures notées en mélangeant des solutions acétiques de phénol et de cyclohexanone.

Solution de phénol		Solution de cyclohexanone				
Acide	Phénol	Acide	Cétone	T initiale	T finale	Différence
gr 10 +	gr 10	gr 10 +	gr 10	16°9	21°	4°1
10 +	5	10 +	5	16,9	18,9	2
10 +	2,5	10 +	2,5	18,5	19,3	0,8

La combinaison existe donc bien en solution. Les trois expériences ayant été faites dans des conditions comparables, les nombres trouvés semblent indiquer une dissociation quand la concentration diminue.

Nous avons vérifié l'existence de cette dissociation par une expérience directe : on met dans le cryoscope 50 gr. d'acide acétique et une ampoule contenant 5 gr. de phénol, 5 gr. de cyclohexanone et 10 gr. d'acide acétique. Après équilibre de température, on brise l'ampoule, il se produit un *abaissement* de température de 0°,70. Cet abaissement est dû en grande partie à la dissociation de la combinaison moléculaire (la dilution du phénol seul ou de la cyclohexanone seule ne donnant qu'une très faible absorption de chaleur qui se traduit dans les conditions de l'expérience ci-dessus par un abaissement de température de 0°,05 et 0°,07).

Ainsi la combinaison moléculaire se détruit partiellement par dilution. Peut-être faut-il rapprocher ce fait de la diminution du maximum en cétone que l'on observe en augmentant la dilution.

II. — *Captation des cétones intermédiaires.*

Afin de bien montrer que les phénols passent par le terme cétone en cours d'hydrogénation, nous avons cherché à capter ces cétones et à les soustraire à une hydrogénation ultérieure.

Des réactifs employés : ammoniaque, phénylhydrazine, hydroxylamine, semicarbazide, seuls les deux derniers nous ont donné des

résultats intéressants; l'ammoniaque entrave l'hydrogénation des phénols, la phénylhydrazine s'hydrogène pour son propre compte.

Hydroxylamine. — Bien que sur ce point notre travail ne soit pas achevé, nous tenons à indiquer dès maintenant le résultat suivant : le phénol ordinaire, en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aqueuse, conduit par hydrogénation à la cyclohexylhydroxylamine $C^6H^{11}-NHOH$, d'après la suite de réactions :

$$C^6H^5OH + 4H \rightarrow C^6H^{10}O$$

$$C^6H^{10}O + NH^2OH \rightarrow H^2O + C^6H^{10}=NOH$$

$$C^6H^{10}=NOH + H^2 \rightarrow C^6H^{11}-NHOH$$

Ce résultat est assez inattendu; les auteurs qui ont étudié l'hydrogénation des oximes par le platine et le palladium ne signalent que la formation d'amines primaire et secondaire (1) ou seulement d'amine primaire quand on opère sur l'acétate (2).

Nous avons vérifié que l'oxime de la cyclohexanone donne un mélange de cyclohexylamine et de dicyclohexylamine quand on l'hydrogène dans l'éther et seulement l'acétylcyclohexylamine quand on opère dans l'acide acétique contenant de l'anhydride. Mais si l'on opère sur de la cyclohexanone en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aqueuse, la vitesse d'absorption du gaz diminue rapidement après fixation d'une molécule d'hydrogène et finit bientôt par s'annuler. Par filtration du liquide et addition de soude jusqu'à légère alcalinité à la phtaléine, on obtient un volumineux précipité blanc qui est de la cyclohexylhydroxylamine. Rendement 65 0/0.

Si, en place de cyclohexanone on met du phénol, on obtient le même corps avec un rendement de 33 0/0, ce qui d'après les données précédentes indique une formation de cyclohexanone en quantité égale à 50 0/0 du phénol employé.

Cyclohexylhydroxylamine $C^6H^{11}-NHOH$. — Corps peu soluble dans l'eau et l'alcool à froid, plus soluble à chaud. Par refroidissement de sa solution alcoolique, il se dépose en fines aiguilles soyeuses fondant à 140-141°. Il se sublime facilement. Il réduit la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent. C'est une base alcaline à l'hélianthine et dont le chlorhydrate est neutre à ce réactif, ce qui permet d'en déterminer le poids moléculaire par un simple titrage acidimétrique.

Poids de substance, 0gr,30; HCl, 12cm,8 (à 7gr,3 par litre), d'où P. M. trouvé, 117. — Calculé pour $C^6H^{11}-NHOH$, 115.

Dosage d'azote. — Substance, 0gr,2531; V = 28cc,25 à 18°; P. corrigé, 733, d'où N trouvé, 12,58; N calculé, 12,17.

Dosage de C et U. — Substance, 0gr,3171; H^2O, 0,3309; CO^2, 0,7297. — Trouvé : C 0/0, 62,77; H 0/0, 11,57. — Calculé : C 0/0, 62,60; H 0/0, 11,30.

(1) Paal et J. Gérum, *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 1553.
(2) Rosenmund et Pfandkuch, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 2258.

L'orthométhylcyclohexanone nous a donné l'hydroxylamine correspondante, F. 78-79°.

Nous poursuivons l'étude de cette réaction.

Captation de la cétone par la semicarbazide. — La semicarbazide libre entrave l'hydrogénation du phénol, mais son chlorhydrate ne présente pas le même inconvénient. Il convient d'opérer en solution aqueuse, hydroalcoolique ou mieux hydroacétique.

Dès sa formation, la cyclohexanone donne de la semicarbazone. Celle-ci s'hydrogène ensuite en semicarbazide (1) :

$$C^6H^5OH + 4H \rightarrow C^6H^{10}O$$

$$C^6H^{10}O + NH^2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2 \rightarrow NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}N{=}C^6H^{10}$$

$$NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}N{=}C^6H^{10} + H^2 \rightarrow NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C^6H^{11}$$

Les crésols donnent de semblables résultats.

Ci-dessous figure un tableau résumant :

1° Des expériences comparatives faites sur le phénol et les crésols à raison de 1/20 de molécule en présence de 7 gr. de chlorhydrate de semicarbazide dans 100 cc. d'eau à 10 0/0 d'acide acétique ;

2° Des expériences faites sur les semicarbazones des cyclohexanones correspondantes en présence d'acide chlorhydrique en quantité équimoléculaire :

	Semicarbazide 0/0
Cyclohexanone..	90
Ortho-méthylcyclohexanone	92
Méta-méthylcyclohexanone	80
Para-méthylcyclohexanone	90

	Semicarbazide 0/0	Cetone formée 0/0
Phénol	50	⩾55
Otho-crésol	67	73
Méta-crésol	60	75
Para-crésol	66	73

Les rendements en semicarbazide sont peu variables en fonction de la nature du solvant, de la concentration, de la quantité de chlorhydrate de semicarbazide. Pour le phénol les rendements extrêmes ont été de 50 et 60 0/0. Dans tous les cas une partie du phénol est transformée en cyclohexane tout comme dans l'hydrogénation faite sur le phénol seul.

Cyclohexylsemicarbazide (2). — On la purifie par refroidissement

(1) Cette dernière réaction a été étudiée récemment par BAILEY et ses collaborateurs : DE WITTNEIGHBORS, FOSTER, CLARK, MILNER, BAILEY, *Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 1557.

(2) Depuis notre première communication à ce sujet (*Bull. Soc. chim.*, t. **33**, p. 538), POTH et BAILEY ont préparé la cyclohexylsemicarbazide par hydrogénation de la semicarbazone (*Am. chem. Soc.*, t. **45**, p. 3001).

de sa solution dans l'eau bouillante, d'où elle précipite en jolies aiguilles nacrées.

Très soluble dans l'alcool, elle l'est moins dans l'acétate d'éthyle et le benzène.

Elle fond à 183-184° (cor.) en se décomposant légèrement.

Son chlorhydrate fond vers 176°.

On peut déterminer facilement le poids moléculaire de cette base en titrant un poids connu du chlorhydrate par la soude en présence de phtaléine.

Chlorhydrate, $0^{gr},1365$; soude, $14^{cc},25$ N/20, d'où P. M. trouvé, 155. — Calculé, 157.

Dosage d'azote. — Substance, $0^{gr},1655$; N, $39^{cc},65$ à 16°. — Pression corrigée, 723, d'où N trouvé, 26,92. — N calculé, 26,75.

Méthylcyclohexylsemicarbazides. — Ce sont des corps solides blancs, très solubles dans l'alcool, surtout à chaud, peu solubles dans l'eau à froid, légèrement à chaud. Pour les purifier on les fait cristalliser par refroidissement de leur solution faite à chaud dans l'eau seule, ou contenant un peu d'alcool.

Le dérivé ortho fond à 168-169 avec légère décomposition ;

Le dérivé méta fond à 142-143 sans décomposition ;

Le dérivé para fond à 146 sans décomposition.

Le dosage d'azote pour ces 3 corps nous a donné :

Ortho. — Substance, $0^{gr},1464$; N, $32^{cc},25$ à 17°; P corrigé, 721 ; trouvé, 24,60; calculé, 24,56.

Méta. — Substance, $0^{gr},1022$; N, $22^{cc},65$ à 18°; P corrigé, 721 ; trouvé, 24,66; calculé, 24,56;

Para. — Substance, $0^{gr},167$; N, $36^{cc},7$ à 15°; P corrigé, 722 ; trouvé, 24,75; calculé, 24,56.

Passage des semicarbazides aux semicarbazones. — Witt Neighboors et Bailey *(loc. cit.)* ont récemment montré qu'on pouvait passer de l'isopropylsemicarbazide à la semicarbazone de l'acétone. Par oxydation permanganique en milieu sulfurique, on obtient tout d'abord un azoïque qui, sous l'influence de traces d'alcali, se transpose immédiatement en semicarbazone de l'acétone.

Nous avons appliqué le principe de cette méthode à la cyclohexylsemicarbazide en modifiant légèrement le mode opératoire.

On met 8 gr. de cyclohexylsemicarbazide en solution dans 100 gr. d'acide sulfurique à 50 0/0; on refroidit dans un mélange de glace et de sel, puis on y verse peu à peu et en agitant, une solution de $4^{gr},5$ de permanganate dans 100 cc. d'eau. Il se précipite un corps jaune qui est l'azoïque formé selon la réaction :

$$C^6H^{11}\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2 + O = H^2O + C^6H^{11}\text{-}N{=}N\text{-}CONH^2$$

On attend quelques instants après l'introduction du permanganate qui doit être en très léger excès, puis on essore rapidement. De l'eau-mère, qui a une teinte jaune, on peut encore extraire par l'éther $0^{gr},3$ d'azoïque.

Ce corps est soluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle, l'alcool méthylique. Il est peu soluble dans l'eau à froid, beaucoup plus à chaud, ce qui permet de le purifier facilement. Il se présente en

petites aiguilles jaunes se ramollissant dès 115° et fondant à 118-119°.

Un échantillon conservé à la température ordinaire depuis 8 mois n'a subi aucune altération.

Transposition. — L'azoïque en solution dans l'alcool méthylique se transpose rapidement à chaud sous l'influence d'une trace de soude. Par refroidissement il se dépose la semicarbazone de la cyclohexanone qui, sans purification, fond à 166-168°. Le rendement à partir de la cyclohexylsemicarbazide est de l'ordre de 80 0/0.

Passage direct de la cyclohexylsemicarbazide à la cyclohexanone. — La transposition a lieu également à chaud en milieu acide (SO^4H^2), si bien que l'on peut passer directement de la semicarbazide à la cétone de la façon suivante : on oxyde la semicarbazide comme ci-dessus; on chauffe ensuite peu à peu par un courant de vapeur d'eau. L'azoïque se transpose tout d'abord, puis l'excès d'acide hydrolyse la semicarbazone et la cyclohexanone est entraînée par la vapeur d'eau. Le rendement en cétone dépasse 70 0/0.

On peut de même passer des méthylcyclohexylsemicarbazides aux semicarbazones et cyclohexanones correspondantes. Mais ici le terme azoïque est plus difficile à saisir à l'état de pureté, par suite de sa grande instabilité : ainsi, celui qui provient de l'orthométhylcyclohexylsemicarbazide, fond mal vers 82-85°. Il se transpose sous l'influence de la chaleur seule, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un alcali : il suffit de le chauffer pendant 5 minutes dans un mélange d'eau et d'alcool à l'ébullition pour obtenir par refroidissement la semicarbazone fondant à 190-191°.

III. — *Hydrogénation des phénols en présence de nickel.*

L'hydrogénation du phénol, par le nickel en milieu gazeux, conduit à un mélange de cyclohexanol et cyclohexanone. Pour MM. Sabatier et Senderens (1) la cétone proviendrait d'une déshydrogénation partielle de l'alcool préalablement formé. Pour Skita et Ritter (2) on serait en présence de réactions d'équilibre :

$$\text{Phénol} \rightleftarrows \text{Cyclohexanone} \rightleftarrows \text{Cyclohexanol}$$

Dans l'hydrogénation en milieu liquide et sous pression Brochet (3), n'a « jamais trouvé aucun produit intermédiaire entre le phénol et le cyclohexanol, même au début des opérations ».

Par contre, Armstrong et Hildich (4), employant un procédé analogue, arrivent à un cyclohexanol renfermant 5 0/0 de cyclohexanone. Ces résultats variés nous ont incités à faire quelques essais avec le nickel en milieu liquide.

(1) Sabatier et Senderens, *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 1025.
(2) Skita et Ritter, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 668.
(3) Brochet, *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. **31**, p. 1270.
(4) Armstrong et Hildich, *Proc. Roy. Soc.*, 1922, t. **102**, p. 21.

Nous avons employé l'appareil « Le Catalytic » (1) muni d'un agitateur intérieur avec lequel nous avons opéré sous une pression de 3 à 5 kgr. et à une température de 190° à 200°.

Le catalyseur provenait de la réduction d'un oxyde obtenu par calcination du carbonate de nickel commercial.

Une première expérience faite sur 200 gr. de phénol en présence de 30 gr. de nickel fut arrêtée après fixation de 1/4 environ de l'hydrogène théorique.

Le titrage donna 15 0/0 de cyclohexanone.

Dans une seconde expérience identique à la précédente, mais arrêtée après fixation du tiers de l'hydrogène théorique, nous avons trouvé 14 0/0 de cyclohexanone.

Pour bien démontrer la présence de cette cétone, nous en avons fait la semicarbazone fondant, après purification, à 166-166°,5 (3g,5 de semicarbazone à partir de 25 gr. du mélange).

Une hydrogénation poussée aussi loin que possible, donna un cyclohexanol contenant encore 1,5 0/0 de cyclohexanone, teneur que nous avons d'ailleurs retrouvée dans plusieurs échantillons commerciaux de cyclohexanol que nous avons eu à notre disposition.

Une expérience faite sur le méta-crésol et arrêtée après fixation du quart de l'hydrogène théorique, donna 5 0/0 de méthylcyclohexanone.

Ces quelques résultats semblent bien indiquer que le mécanisme de l'hydrogénation des phénols est le même, que l'on emploie le nickel ou le platine comme catalyseur.

Conclusions. — En résumé :

1° *Le phénol et les crésols hydrogénés par le noir de platine donnent un mélange du cyclohexane et du cyclohexanol correspondants. Le cyclohexanol provient de l'hydrogénation de la cyclohexanone formée intermédiairement;*

2° *On peut capter cette cétone par le chlorhydrate de semicarbazide et revenir de la semicarbazide formée à la semicarbazone, puis à la cétone;*

3° *L'hydrogénation des phénols par le nickel en milieu liquide donne également la cétone comme produit intermédiaire.*

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 27. — Décomposition des acides en présence de chlorures métalliques; par M. A. MAILHE.

(27.12.1924).

J'ai montré antérieurement (2) que la décomposition catalytique des acides forméniques inférieurs, effectuée au contact de cuivre sur alumine chauffé vers 600-630°, fournit surtout des produits

(1) Cet appareil a été acheté à « l'Oxhydrique Française » grâce à une subvention de la Caisse des Recherches Scientifiques.

(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 681.

gazeux formés d'oxydes du carbone, d'hydrogène et d'hydrocarbures éthyléniques et forméniques. Ces derniers s'y trouvent généralement en proportion très importante.

La décomposition des huiles et des acides gras issus de leur saponification, s'effectuant vers 400-500° au contact de certains chlorures métalliques (1), il m'a paru utile d'examiner la manière dont se comportent les acides gras inférieurs en présence de ces mêmes catalyseurs.

Dans le cas des huiles et des acides gras de rang élevé, j'ai chauffé directement le mélange de ces corps avec le chlorure. Le mode opératoire ne pouvait être appliqué à haute température avec les acides très volatils, à moins de le réaliser sous pression.

C'est donc sur les vapeurs de ces acides que j'ai fait agir les chlorures métalliques à des températures comprises entre 570 et 600°.

Trois séries d'essais ont été faits avec le chlorure de calcium pulvérisé, le chlorure de sodium fondu et le chlorure de baryum sec, chauffés dans un tube en fer ou dans un tube en cuivre.

1° *Acide acétique.* — Les vapeurs d'acide acétique dirigées sur du chlorure de calcium disposé dans un tube de fer sont relativement stables vers 500°. A 580°, elles se décomposent lentement en donnant un gaz, constitué en majeure partie, 78 0/0, d'anhydride carbonique. Le reste est constitué par un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Dans le liquide condensé, on retrouve surtout de l'acide acétique accompagné de traces d'acétone ordinaire.

L'acide acétique s'est donc montré très stable vis-à-vis du chlorure de calcium.

En présence de chlorure de sodium, dans un tube de fer, la destruction a été un peu plus avancée. Le gaz dégagé formé de 45 0/0 d'anhydride carbonique renfermait 24 0/0 d'oxyde de carbone et 24 0/0 d'hydrogène.

Le liquide recueilli, soumis à la distillation, commence à bouillir vers 60°. On fractionne la première portion jusqu'à 85°. Elle donne très nettement la réaction de Kutscheroff.

Elle renferme une notable proportion d'acétone ordinaire.

Au delà de 85°, c'est de l'acide acétique qui distille.

La réaction de décomposition de l'acide acétique a donné naissance à de l'acétone dont une partie s'est détruite en oxyde de carbone, charbon et hydrogène.

2° *Acide propionique.* — L'acide propionique s'est montré plus sensible que l'acide acétique à l'action des chlorures métalliques. A 580°, sur le chlorure de sodium, le dégagement de gaz a été nettement plus abondant. Sa composition est la suivante :

	0/0		0/0
CO^2	34.5	CH^4	1.0
CO	27.0	H	21.0
C^nH^{2n}	16.5		

On condense à la sortie du tube catalyseur un liquide formé d'une

(1) *C. R.*, 1923, t. 177, p. 202 et 329.

certaine quantité de diéthylcétone $[CH^3CH^2]^2CO$ et d'acide propionique non transformé.

3° *Acide isobutyrique.* — Sur *chlorure de calcium*, dans un tube de fer, à 580°, la décomposition de l'acide isobutyrique est très active. On ne recueille comme produits condensés que de l'isobutyrone. Les gaz dégagés ont pour composition :

	0/0		0/0
CO^2	29.5	C^nH^{2n+2}	6.0
CO	30.0	H	13.0
C^nH^{2n}	21.0		

Si l'on fait passer ces gaz dans du brome placé sous l'eau, il ne tarde pas à se décolorer. Il se forme un dérivé bibromé, dont la majeure partie bout à 141°. C'est le *dibromopropane-1.2.* $CH^3CHBr.CH^2Br$. Il est accompagné d'une très faible quantité de bromure d'éthylène. Il résulte de là que les carbures éthyléniques sont surtout constitués par du propylène.

En effectuant la décomposition de l'acide isobutyrique sur du *chlorure de sodium*, les gaz dégagés ne renferment pas d'hydrocarbures forméniques. Dans un tube de cuivre chauffé à 580° environ, la dislocation de l'acide a donné les gaz suivants :

	0/0		0/0
CO^2	33.0	C^nH^{2n}	21.0
CO	16.0	H	28.5

On y remarque l'absence complète d'hydrocarbures forméniques.

Dans le liquide condensé, séparé de l'eau formée dans la réaction, on trouve de *l'isobutyrone*. $(CH^3)^2CH.CO.CH(CH^3)^2$, qui a échappé à la destruction, ainsi qu'une certaine proportion d'acide isobutyrique non décomposé.

Si l'on dirige les vapeurs d'acide isobutyrique dans un tube en cuivre renfermant du *chlorure de baryum* sec, pulvérisé, chauffé au voisinage de 600°, elles subissent une décomposition assez avancée. Il se forme des gaz, de l'eau et un liquide qui la surnage.

Les gaz ont présenté la composition suivante :

	0/0		0/0
CO^2	28.5	C^nH^{2n+2}	6.2
CO	26.5	CH^4	2.0
C^nH^{2n}	24.0	H	12.7

Les carbures éthyléniques sont constitués encore à peu près entièrement par du propylène.

Dans le liquide séparé de l'eau, on isole de la diisopropylcétone qui a résisté à toute décomposition en présence de catalyseur, et de l'acide isobutyrique qui a traversé le tube sans être détruit.

Les trois catalyseurs employés se comportent à peu près de la même manière vis-à-vis de l'acide isobutyrique. Cependant, dans le cas du chlorure de sodium, il faut noter l'absence de carbures for-

méniques dans le gaz. En outre, on y trouve également une proportion d'oxyde de carbone moindre que dans le cas de la catalyse sur chlorure de calcium et sur chlorure de baryum, et, au contraire, un plus fort pourcentage d'hydrogène. On peut expliquer ces différences en supposant qu'à la haute température de la réaction une partie d'anhydride carbonique a été réduit par l'hydrogène en donnant de l'oxyde de carbone et de l'eau. On sait qu'une réaction de cette nature se produit lorsqu'on fait passer un mélange d'anhydride carbonique et d'hydrogène à travers un tube chauffé au rouge.

4° *Acide butyrique.* — A 570°, l'acide butyrique se décompose totalement au contact de *chlorure de calcium* placé dans un tube de fer. On ne recueille qu'une très faible proportion de liquide insoluble dans l'eau et dans la soude. Il décolore le brome et noircit par l'acide sulfurique en s'échauffant fortement. C'est un carbure incomplet.

Les gaz dégagés présentent la composition suivante :

	0/0		0/0
CO^2	30.0	C^nH^{2n+2}	4.0
CO	24.0	H	22.0
C^nH^{2n}	19.5		

Les carbures éthyléniques sont constitués par du propylène. Ils fournissent en effet du dibromopropane par action du brome.

5° *Acide isovalérique.* — L'acide isovalérique se décompose encore plus facilement que les précédents. Au contact du *chlorure de calcium* à 570°, dans un tube de fer, il fournit un abondant dégagement de gaz formé des éléments suivants :

	0/0		0/0
CO^2	32.0	C^nH^{2n+2}	4.5
CO	19.0	H	25.0
C^nH^{2n}	19.0		

Les carbures éthyléniques absorbés par le brome. produisent des bibromures, qui, à la distillation, bouillent dès 140° et distillent en majeure partie entre 147 et 149°. Ils sont formés surtout d'isobutane bibromé, caractéristique de l'isobutylène $(CH^3)^2CH=CH^2$.

Les produits, condensés à la sortie du tube à catalyse, sont formés d'eau et d'un liquide qui distille à peu près entièrement entre 100 et 102°, complètement absorbable par le brome et l'acide sulfurique, en produisant un fort échauffement. C'est le *diisobutylène*.

La décomposition de l'acide isovalérique, effectuée sur du *chlorure de sodium* dans un tube en cuivre, à 600°, a fourni un gaz de composition :

	0/0		0/0
CO^2	31.3	C^nH^{2n+2}	3.0
CO	21.0	H	14.0
C^nH^{2n}	30.5		

On constate une plus forte proportion de carbures éthyléniques que dans les gaz obtenus avec le chlorure de calcium.

Dans le liquide recueilli, on trouve de l'isobutyrone et une certaine proportion d'acide qui a résisté à la décomposition.

L'acide isovalérique a été catalysé sur chlorure de baryum disposé en poudre dans un tube de cuivre. A la température de 580-600°, les vapeurs se décomposent en donnant un gaz ayant la composition suivante :

	0/0		0/0
CO^2	28.5	C^nH^{2n+2}	6.0
CO	26.5	CH^4	4.0
C^nH^{2n}	24.0	H	11.0

La nature des carbures éthyléniques ne varie pas beaucoup. En faisant barboter le gaz dans du brome placé sous l'eau, on forme surtout du dibromométhylpropane, bouillant à 148-149°, accompagné d'une petite quantité de dibromopropane, b. à 141°. C'est l'isobutylène qui domine avec une faible proportion de propylène.

A la sortie du tube à catalyse, on a condensé un liquide et de l'eau.

La rectification du produit liquide a donné d'abord deux centimètres cubes d'un carbure, absorbant fortement le brome et noircissant en s'échauffant avec de l'acide sulfurique concentré ; c'est vraisemblablement du diisobutylène.

En poursuivant la distillation, on isole une notable quantité d'isobutyrone [$(CH^3)^2CH.CH^2.$]CO, et enfin une certaine quantité d'acide isovalérique qui n'a pas été transformé.

On voit que la nature du catalyseur change légèrement les produits de transformation de l'acide. Dans le cas du chlorure de calcium, il ne restait plus d'acétone et des quantités très faibles d'acide valérique. Ceux-ci sont retrouvés lorsqu'on opère la décomposition au contact du chlorure de baryum. Toutefois, si l'on augmente la vitesse des vapeurs à catalyser, on trouve dans le premier cas de l'isobutyrone et de l'acide.

6° *Acide caprylique.* — L'acide caprylique ou octylique, est encore plus aisément atteint que les acides inférieurs au contact du chlorure de calcium à 580° dans un tube de fer. On obtient de l'eau, un carbure éthylénique, bouillant à 98°, l'heptylène et un gaz abondant dont la composition est la suivante :

	0/0		0/0
CO^2	33.0	C^nH^{2n+2}	14.0
CO	21.0	H	9.0
C^nH^{2n}	22.5		

C'est la plus forte proportion d'hydrocarbures forméniques que nous avons rencontré jusqu'à présent.

7° *Acide oléique.* — Les vapeurs d'acide oléique dirigées sur du chlorure de calcium chauffé à 580°, dans un tube de fer, fournissent

des produits liquides, de l'eau et du gaz. Ce dernier a donné la composition suivante :

	0/0		0/0
CO^2	24.0	C^nH^{2n-2}	11.0
CO	24.0	H	10.5
C^nH^{2n}	30.0		

Les produits liquides, séparés de l'eau, soumis à la rectification abandonnent jusqu'à 230° des carbures éthyléniques complètement absorbables par l'acide sulfurique, accompagnés d'une certaine proportion d'acides incomplets.

Si l'on examine le chlorure de calcium après la réaction, on constate qu'il s'est formé des produits visqueux très condensés, dus à la polymérisation d'une partie des carbures éthyléniques issus de la dislocation de l'acide oléique.

En réalisant la décomposition de cet acide sur du chlorure de baryum à 580-600°, on obtient une quantité importante de carbures éthyléniques liquides mélangés à une petite proportion d'acides incomplets et un gaz de composition :

	0/0		0/0
CO^2	13.5	C^nH^{2n-2}	10.0
CO	18.0	CH^4	4.0
C^nH^{2n}	45.0	H	11.0

Les hydrocarbures, séparés des acides par un traitement à la soude dilués, sont lavés à l'eau, séchés sur $CaCl^2$ et rectifiés. Ils commencent à bouillir à 50°. On en retire une portion très importante jusqu'à 150°, de densité $D_{11} = 0,7701$, et une seconde plus lourde, distillant de 150 à 250°. Lorsqu'on les traite séparément par de l'acide sulfurique, les 9/10° sont absorbés. Ce sont donc les hydrocarbures éthyléniques qui constituent la majeure partie des produits liquides issus de la décomposition de l'acide oléique sur le chlorure de baryum.

Conclusions. — La décomposition des acides forméniques en vapeurs, effectuée sur des chlorures métalliques chauffés au voisinage de 600°, a lieu avec d'autant plus de facilité que la richesse carbonée de l'acide est plus élevée.

Comme en présence du cuivre divisé, aux températures de 600-630°, la destruction des acides paraît avoir lieu de deux manières.

L'une, peu importante, donnerait naissance à de l'anhydride carbonique et un carbure forménique.

La seconde formerait une cétone symétrique. Si elle est très stable (cas de la propanone et de la diéthylcétone), elle échappe en majeure partie à une dislocation plus profonde. Pour les termes plus élevés, elle se scinde totalement en oxyde de carbone et résidus R, qui, en perdant de l'hydrogène, fournissent des carbures éthyléniques.

Cette explication trouve sa vraisemblance dans la nature des gaz dégagés, dont la composition dans le cas des divers chlorures

est un peu différente, en raison de la difficulté d'obtenir une température régulière.

En comparant les gaz obtenus avec les chlorures et le cuivre divisé, on remarque une différence très nette. La proportion des hydrocarbures forméniques domine dans le cas de la catalyse sur cuivre divisé; elle est très faible lorsqu'elle a lieu en présence de chlorures métalliques. C'est l'inverse qui a lieu pour la proportion des carbures éthyléniques.

Cette différence ressort très nettement de l'examen du tableau suivant relatif à la décomposition de l'acide isovalérique :

	Sur cuivre divisé	Sur $CaCl^2$	Sur NaCl	Sur $BaCl^2$
	0/0	0/0	0/0	0/0
CO^2	28.9	32.0	31.3	28.5
CO	17.0	19.0	21.0	26.5
C^nH^{2n}	10.0	19.0	31.5	24.0
C^nH^{2n-2}	17.7	4.5	3.0	10.0
H	26.0	25.0	14.0	11.0

Le cuivre divisé paraît exercer, sur les carbures éthyléniques, une action hydrogénante très nette, tandis qu'elle est à peu près insignifiante pour les chlorures examinés.

Enfin les hydrocarbures liquides, de nature éthylénique, apparaissent dès le 5e terme de l'acide soumis à la décomposition.

N° 28. — Action de l'oxygène libre sur l'acide urique dissous dans la potasse aqueuse. — Action de quelques catalyseurs; par M. Léon PIAUX.

(12.12.1924.)

Introduction.

Les divers modes d'oxydation de l'acide urique ont fait l'objet d'un nombre considérable de recherches, dont le résumé a été fait récemment par Biltz et Schauder (1).

Le cas particulier de l'oxydation spontanée de l'acide urique en solution alcaline exposé à l'air a été étudié par Städeler (2), Strecker (3), Mulder (4), Medicus (5), Nencki et Sieber (6), Biltz et Robl (7).

Grâce aux travaux de Behrend (8), sur l'action du permanganate de potassium sur l'acide urique, et aux recherches de Biltz et de ses élèves (9) l'identité des produits obtenus par tous les agents

(1) Biltz et Schauder, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1923, t. **106**, p. 108.
(2) Stædeler, *Lieb. Ann.*, 1851, t. **78**, p. 286.
(3) Strecker, *Lieb. Ann.*, 1870, t. **155**, p. 177.
(4) Mulder, *D. ch. G.*, 1873, t. **6**, p. 1010; 1875, t. **8**, p. 1291.
(5) Medicus, *Lieb. Ann.*, 1875, t. **175**, p. 230.
(6) Nencki et Sieber, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1881, t. **24**, p. 503.
(7) Biltz et Robl, *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1950 et 1967.
(8) Behrend, *Lieb. Ann.*, 1904, t. **333**, p. 141; Behrend et Schultz, *Lieb. Ann.*, 1909, t. **365**, p. 21; Behrend et Zieger, *Lieb. Ann.*, 1915, t. **410**, p. 337.
(9) Biltz et Max, *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1964.

oxydants, — oxygène libre compris, — *en l'absence d'acides forts*, a été établie, et le mécanisme de leur formation à peu près complètement élucidé.

L'hypothèse émise par Behrend *(loc. cit.)* et confirmée par Biltz (1) est la suivante :

1° Par addition d'un atome d'oxygène et d'une molécule d'eau, avec transposition moléculaire, il se formerait le corps intermédiaire suivant, *à formule symétrique* (acide glycolurile-oxycarbonique de Behrend — oxyacétylènediuréinecarbonique de Biltz) :

```
(1) NH——CO (6)                                    CO²H
    |     |   (7)                                  |
(2) CO (5) C—NH                                NH-C-NH
    |     ||     \                            /  |    \
(3) NH———C—NH/ CO (8) + O + H²O = CO            |      CO
        (4)   (9)                             \NH-C-NH/
                                                  |
                                                  OH
```

2° Ce corps intermédiaire, non isolé, donnerait, par action des acides mêmes faibles ($C^2H^4O^2.CO^3H^2$), l'*allantoïne*, suivant le schéma suivant :

```
         CO²H
          |
     /NH-C-NH\                        /NH-CHOH
  CO      |     CO + H²O  ->     CO       |                  + CO²
     \NH-C-NH/                        \NH-C-NH-CO-NH²
          |                               |
          OH                              OH
                                  |
                                  v
                                        (3)  (4)
    /NH-C-OH                            /NH-CO
 CO      ||             + H²O  ->  (2) CO      |
    \NH-C-NH-CO-NH²                     \NH-CH-NH-CO-NH²
                                        (1)  (5)  (6)  (7) (8)
```

qui permet d'expliquer, en particulier, que les acides 1 et 7-méthyluriques donnent par oxydation la 3-méthylallantoïne, tandis que les acides 3 et 9 donnent la 1-méthylallantoïne (2), comme l'a montré E. Fischer (3).

3° Le même corps intermédiaire, par action d'un excès de potasse, fournirait, par hydrolyse, l'*uroxanate de potassium* (diuréine mésoxalique) :

```
          CO²H
           |                                         CO²H
      /NH-C-NH\                                       |
  CO       |     CO + H²O   ->   NH²-CO-NH-C-NH-CO-NH²
      \NH-C-NH/                                       |
           |                                         CO²H
           OH
```

(1) Biltz et Max, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 2451.

(2) La position des substitutions dans l'allantoïne résulte des rapports des méthylallantoïnes avec les hydantoïnes substituées et le glycocolle.

(3) E. Fischer et F. Ach, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 2745.

4° Le même corps intermédiaire, soumis à l'oxydation, puis traité par l'acide acétique, donnerait l'oxonate (ou allantoxanate) de potassium :

$$O + CO\left\langle\begin{array}{l}NH\text{-}\overset{\displaystyle CO^2H}{\overset{|}{C}}\text{-}NH\\ \quad\quad | \\ NH\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\text{-}NH\end{array}\right\rangle CO \rightarrow CO\left\langle\begin{array}{l}NH\text{-}C{=}N\text{-}COOH\\ \quad\quad |\\ NH\text{-}CO\end{array}\right. + CO^2 + NH^3$$

En résumé, par oxydation de l'acide urique en liqueur alcaline et traitement ultérieur par l'acide acétique, on peut isoler :

1° De l'allantoïne ;

2° De l'oxonate de potassium,

représentant deux stades d'oxydation successifs, correspondant chacun à l'action d'un atome d'oxygène par molécule d'acide urique.

Bien entendu, l'action de l'oxygène et de la potasse peut aller plus loin, surtout si la température est portée à 40° et même à 100°, et conduire à la dislocation de la molécule. On ne peut plus alors isoler que de l'urée, de l'acide oxalique, du gaz ammoniac et de l'anhydride carbonique.

L'étude de l'action catalytique d'une solution ammoniacale de cuivre, faite par Loew (1), et de celle des sels ferreux, faite tout récemment par M. H. Pfaltz (2), a été limitée à la recherche de l'urée formée par hydrolyse complète à chaud, sans précision sur la mesure de l'effet catalytique.

Partie expérimentale.

N'ayant trouvé dans la littérature chimique trace d'aucun essai de mesure de la vitesse avec laquelle se produit l'oxydation spontanée de l'acide urique dissous dans une lessive alcaline, j'ai repris l'étude de la question à ce point de vue particulier, me limitant, en ce qui concerne les produits d'oxydation, à ceux qui représentent le moindre degré de dégradation de la molécule.

Cette étude comporte les chapitres suivants :

1° Préparation de l'acide urique utilisé ;

2° Description d'une expérience-type ;

3° Caractérisation de l'oxonate de potassium ;

4° Influence de la température ;

5° Influence de la proportion de potasse employée ;

6° Catalyse par l'hydrate de fer ;

7° Catalyse par l'hydrate de manganèse ;

8° Catalyse par le cuivre métallique ;

9° Catalyse par l'urate cuivreux ;

10° Essais divers ;

11° Conclusion.

Elle a fait déjà l'objet de trois notes à l'Académie des Sciences (3).

(1) Lœw, *Journ. f. prakt. Ch.* [2], 1878, t. **18**, p. 298.
(2) M. H. Pfaltz, *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 2980.
(3) L. Piaux, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 637 et 682 ; 1924, t. **179**, p. 901.

1° *Préparation de l'acide urique.* — L'acide urique « pur » du commerce m'a donné des résultats variables. D'ailleurs certains échantillons contenaient du fer, d'autres de l'ammoniaque, voire des chlorures, et n'étaient pas dénués d'odeur.

La purification par dissolution dans l'acide sulfurique et reprécipitation dans l'eau m'a paru insuffisante, en particulier pour éliminer le fer.

J'ai alors préparé une certaine quantité d'acide urique par le procédé suivant, d'ailleurs classique, mais il me paraît utile d'indiquer les proportions utilisées : 100 grammes d'urine de serpents pulvérisée et tamisée, et 100 grammes de potasse « à l'alcool » sont dissous à l'ébullition dans 2 litres d'eau distillée. La solution brune obtenue est chauffée jusqu'à cessation de l'odeur d'ammoniaque, filtrée sur toile, et traitée *à chaud* par un courant rapide de gaz carbonique. L'urate monopotassique qui se précipite ainsi est facile à filtrer. On l'essore et le lave à l'eau. Le rendement est d'environ 95 grammes, après séchage à 120°.

Pour obtenir l'acide, on prend, par exemple, 100 grammes de cet urate, 100 grammes de potasse « à l'alcool », et 2 litres d'eau distillée. La solution bouillante est filtrée, et versée *bouillante* dans un mélange de 250 grammes d'acide chlorhydrique concentré et de 1 litre d'eau distillée.

On obtient ainsi, après essorage, lavage et séchage à l'étuve, un acide finement cristallisé en paillettes rectangulaires, très blanc, soluble dans la potasse avec une teinte à peine ambrée, et exempt à la fois d'ammoniaque, de chlore et de fer.

2° *Description d'une expérience.* — L'appareil utilisé se compose d'une fiole conique en verre épais, dont la tubulure latérale porte deux boules soufflées, de 1 litre de capacité environ, fermée par un bouchon rodé à robinet. La tubulure latérale est reliée à un gazomètre gradué plein d'oxygène pur. Le robinet permet d'effectuer la vidange de l'air contenu dans la fiole. Un chariot à secousses entraîné électriquement permet d'agiter l'appareil pour assurer le brassage de l'oxygène avec le liquide.

Le mélange suivant :

Acide urique..............	15gr,12 ou 0mol,09
Potasse (titrée)............	0mol,45
Eau q. s. pour	400 cc.

est placé dans l'appareil. Le volant du chariot tourne à 2 tours par seconde. La température est celle du laboratoire, 17° dans l'expérience choisie.

Dans ces conditions, l'absorption de l'oxygène se produit dès la mise en marche de l'appareil d'agitation, et elle est considérable : 200 cc. de gaz en 1/4 d'heure au début (1), 1600 cc. en 5 heures. La courbe d'absorption est reproduite ci-contre (*fig.* 1), elle a l'allure exponentielle. Après dix heures, la limite est pratiquement atteinte : 1750 cc. correspondant à *1 atome 7 d'oxygène par molécule d'acide.*

(1) Tous les volumes sont ramenés à 0,760, oxygène sec.

Le liquide extrait de l'appareil possède une forte odeur d'ammoniaque. En y ajoutant de l'acide acétique jusqu'à cessation d'alcalinité, il se produit un dégagement d'acide carbonique, et après addition d'un peu d'alcool, un précipité en très fines aiguilles.

Le produit obtenu ainsi est l'*oxonate de potassium* de Medicus, étudié plus longuement depuis par Biltz et Robl (1), et identifié par

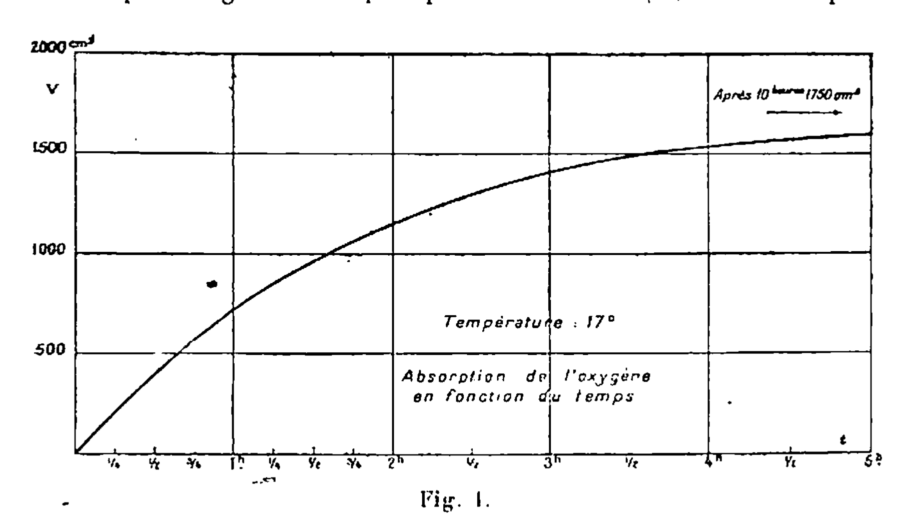


Fig. 1.

eux d'une part, par Moore et Thomas d'autre part, avec l'allantoxanate de Van Embden (3) et Ponomarew (4).

L'oxonate de potassium a été obtenu avec un rendement voisin de 50 0/0 de la théorie. Il correspond à 2 atomes d'oxygène par molécule d'acide.

Je n'ai pu isoler ni allantoïne, ni uroxanate de potassium, qui correspondraient à 1 atome seulement d'oxygène par molécule. Si on arrête l'opération au moment où 1 atome d'oxygène a été absorbé, on constate qu'il reste encore une forte proportion d'acide urique inaltéré.

Les eaux-mères, évaporées, laissent un résidu très soluble, contenant de l'acide oxalique.

La réaction principale serait donc ici :

$$C^5H^4O^3N^4 + 2O + H^2O = C^4H^3O^4N^3 + CO^2 + NH^3$$

3° *Caractérisation de l'oxonate de potassium.* — Elle est basée sur les résultats suivants obtenus dans l'étude de ce sel et de quelques-uns de ses dérivés :

Oxonate monopotassique. — Aiguilles fines se groupant facilement en rosettes, solubles à chaud dans l'eau et cristallisant par refroi-

(1) Biltz et Robl, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1967.
(2) Moore et Thomas, *Am. chem. Soc.*, 1918, t. 40, p. 1120.
(3) Van Embden, *Lieb. Ann.*, 1873, t. 167, p. 40.
(4) Ponomarew, *Am. chem. Soc.*, 1878, t. 11, p. 2155.

dissement. Soluble dans la potasse aqueuse, reprécipité par l'acide acétique.

Dosage de potassium. — 272^mgr^,8 de subst. ont donné 120^mgr^,4 de sulfate; calculé pour $C^4H^2O^4N^3K$, 20 0/0; trouvé, 19,78 0/0.

Ponomarew a donné 19,8; Biltz et Robl 19,6.

Oxonate diargentique. — Obtenu par le sel précédent en solution aqueuse chaude, et NO^3Ag. Précipité gélatineux en très fines aiguilles, difficile à laver et à sécher. Après séchage à l'étuve à 60°, et traitement par NO^3H chaud et HCl, 536^mgr^,7 de substance ont donné 420,0 d'AgCl; Ag, calculé pour $C^4HO^4N^3Ag^2$, 58.22 0/0; trouvé, 58.89 0/0.

Biltz et Robl indiquent : 58.3-58.7.

Oxonate de cuivre ammoniacal. — Ce sel non encore décrit a été obtenu par action sur la solution chaude de l'oxonate de potassium d'une solution ammoniacale d'acétate de cuivre. Précipité bleu foncé brillant, en petits cristaux plats rhombiques, perdant de l'ammoniaque par séchage à l'air.

Dosage d'ammoniaque par chauffage à 100° dans le vide. — 1281,0 et 235 mgr. de substance ont perdu 184.5 et 34.8 mgr.; calculé pour $2NH^3$, 13.50 0/0; trouvé, 14.40, 14.75.

Dosage d'ammoniaque (procédé Schlœsing). — 140 mgr. de substance ont nécessité après 1/2 heure de distillation, 3^cc^,70; après 2 heures, 4^cc^,16 d'acide sulfurique normal, NH^3 : calculé pour $2NH^3$, 13.50 0/0; trouvé après 1/2 heure, 14.29; après 2 heures, 16.07.

Dosage de cuivre par calcination. — 364^mgr^,3 de substance ont donné 111^mgr^,6 de CuO; 260^mgr^,1 de substance ont donné 82^mgr^,5 de CuO, ce qui donne : Cu, calculé pour $C^4HO^4N^3Cu,2NH^3$, 25,00 0/0; trouvé, 24.42, 25.30.

On peut donc admettre la formule $C^4HO^4N^3Cu,2NH^3$ pour le sel séché à l'air, bien que l'hydrolyse progressive par la potasse fausse les résultats du Schlœsing.

Acide oxonique. — Préparé selon Biltz et Robl par l'oxonate de potassium (20 grammes) et l'acide chlorhydrique dilué (50 gr. HCl concentré et 150 gr. eau) à 0°, en agitant vigoureusement.

Cristaux irréguliers, dont quelques-uns maclés en croix.

Lavé à l'eau glacée et séché à l'air, donne comme point de décomposition instantanée au bloc Maquenne 292°.

Dosage d'azote selon Kjeldhal. — 551^mgr^,2 de substance ont demandé 11^cc^,34 d'ac. sulfurique normal; N, calculé pour $C^4H^3N^3O^4$, $2H^2O$, 21.76 0/0; trouvé, 21,99 0/0.

Biltz et Robl ont donné : 22.1-22.5.

L'acide perd peu à peu CO^2 à froid et en flacon fermé. Par chauffage avec l'eau, il se dissout avec un vif dégagement de CO^2. Par refroidissement, la liqueur abandonne des cristaux d'allantoxaïdine (acide imino-parabanique).

Allantoxaïdine. — Cristaux solubles à chaud, donnant par action de CO^3K^2 une solution qui présente la réaction du biuret. Le point de décomposition au bloc est le même que pour l'acide oxonique : 292-293° (en tube étroit, Biltz a trouvé 276°). Par chauffage à 100° dans le vide, le produit perd une molécule d'eau.

Dosage d'eau. — 685^{mgr},7 de substance perdent 90^{mgr},6 à 100° : H^2O, calculé pour 1 H^2O, 13.7 0/0; trouvé, 13.2.

Dosage d'azote. — Sur le produit séché à 100° (procédé de Kjeldahl), 595^{mgr},1 de substance ont demandé 15^{cc},27 d'acide sulfurique normal ; N, calculé pour $C^3H^3O^2N^3$, 37.15 0/0; trouvé, 35,92.

4° ***Influence de la température.*** — Le dispositif expérimental utilisé ne permet d'opérer qu'à la température du laboratoire. En fait, le faible intervalle de température dans lequel j'ai opéré — de 13 à 22° — m'a permis cependant de constater une influence très nette.

La courbe d'absorption conserve la même allure, et la limite de l'oxydation varie très peu, mais la vitesse initiale de la réaction s'accroît rapidement quand la température s'élève (Voir *fig.* 2).

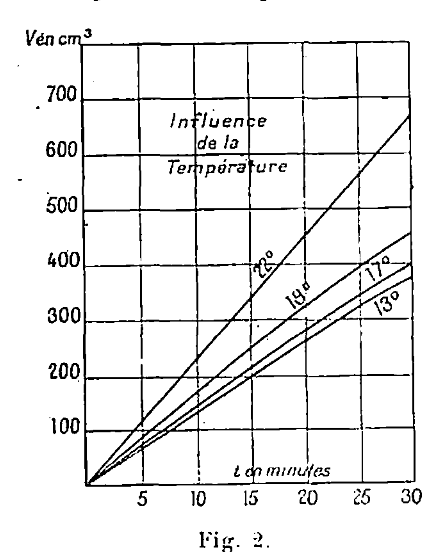


Fig. 2.

Ainsi, en 30 minutes, en conservant invariables les quantités de produits, il a été absorbé (volumes réduits à 0-760) :

A 13°	380 cc.			
A 17	390 cc.	soit	1.06	fois plus qu'à 13°
A 19	450 cc.	—	1.20	—
A 22	660 cc.	—	1.73	—

En une heure, les volumes absorbés sont :

A 13°	690 cc.			
A 17	730 cc.	soit	1.05	fois le volume à 13°
A 19	800 cc.	—	1.16	—
A 22	1115 cc.	—	1.68	—

Le rendement en oxonate a été :

A 13°	9^{gr},9	soit 56 0/0 de la théorie
A 22.................	9^{gr},35	— 53 0/0 —

L'influence de la température sur la vitesse de la réaction n'est donc pas négligeable lorsqu'il s'agit d'étudier celle des autres facteurs.

5° *Influence de la proportion de potasse utilisée.* — Il m'a paru intéressant de rechercher l'effet produit par la variation du nombre de molécules de potasse mises en jeu pour une molécule d'acide urique. La température choisie est 19°.

Avec l'urate monopotassique, préparé à partir de l'acide pur, je n'ai observé aucune absorption d'oxygène.

En l'additionnant d'une molécule de potasse, l'oxydation est très

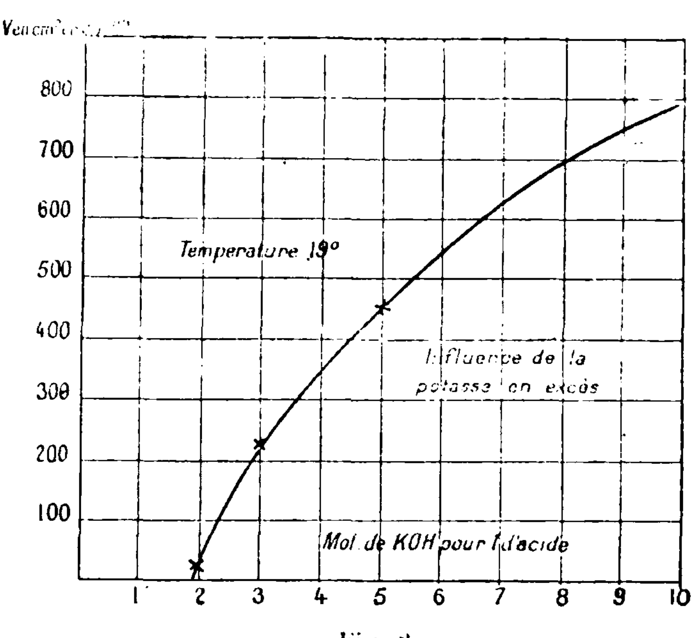


Fig. 3.

lente — 35 cc. d'oxygène consommés en 1/2 heure — et limitée à 500 cc. d'oxygène utilisés en 35 heures d'agitation. Par essorage, on retrouve les 2/3 de l'urate mis en expérience.

Au contraire, dès que l'on met en présence plus de deux molécules de potasse par molécule d'acide, l'absorption se produit rapidement. En 30 minutes, on a utilisé :

Avec urate monopotassique et	2 mol. de potasse.	230cc d'oxygène
— —	3 — .	330 —
Avec l'acide urique et......	5 — .	450 —
—	10 — .	810 —

Si l'on trace une courbe (*fig.* 3) représentant ces nombres en fonction du rapport moléculaire $\frac{\text{KOH}}{\text{acide}}$, on constate que la continuité est satisfaisante, bien que 5 molécules de potasse soient nécessaires pour amener tout l'acide en solution au début de l'expérience.

La limite de l'oxydation et le rendement en oxonate sont indiqués

par le tableau suivant :

1 mol. KOH.	Moins de 50cc	en 20 h..	Pas d'oxydation
2 mol. KOH.	500	en 35 h..	Oxydation non terminée
3 mol. KOH.	1120	en 23 h..	— —
4 mol. KOH.	1500	en 17 h..	47 0/0 d'oxonate
5 mol. KOH.	1600	en 4h30.	48 — —
10 mol. KOH.	1900	en 2 h..	20 — —

Dans les cas où l'oxydation n'était pas terminée, l'acide urique en solution dans le liquide empêche la mesure du rendement en oxonate.

Dans aucun cas je n'ai isolé d'allantoïne (1).

Le meilleur rendement en oxonate a été obtenu avec 5 molécules de KOH.

6° *Catalyse par l'hydrate ferrique.* — Oskar Baudisch a signalé le premier l'emploi des sels ferreux pour catalyser l'oxydation par l'air de la thymine et de l'uracile en solution en présence de bicarbonate sodique. Son élève M. H. Pfaltz *(loc. cit.)* a étendu ses recherches à l'acide urique, et reconnu la nécessité de chauffer la solution oxydée pour isoler l'urée, qu'elle recherchait. Les expériences portaient sur des quantités très faibles de substance (0gr,5), et ne comportaient de mesure, ni de la quantité d'oxygène utilisée, ni de la vitesse d'oxydation.

J'ai utilisé de mon côté un certain nombre de catalyseurs d'oxydation, déjà connus en général, dans le but de rechercher leur influence à la fois sur la vitesse et sur la limite de l'oxydation. Bien que l'hydrate de fer soit le dernier que j'aie expérimenté, les résultats obtenus m'amènent à placer ce catalyseur en tête de cet exposé.

Les expériences portent sur le mélange : (2)

Acide urique	15gr,12	
KOH.............	0mol,45	(5 molécules pour 1 d'acide)
Eau q. s. pour.....	400 cc.	

auquel est ajouté le catalyseur, sous la forme de sulfate ferreux dans le cas présent.

On observe la formation d'un précipité verdâtre qui passe rapidement au jaune rouille. Les caractéristiques du phénomène ne sont pas changées, la limite de l'oxydation non plus, pas plus que le rendement en oxonate de potassium, isolé comme il est dit plus haut, après filtration, bien entendu.

En revanche, la *vitesse de l'oxydation est accrue*, dans la proportion de 130 à 100 environ. Il est remarquable que, la quantité de sulfate ferreux ajoutée ayant varié de 0gr,029 à 0gr,92 (de 1/870 atome de fer par molécule d'acide à 1/27), l'effet catalytique soit resté presque constant (la vitesse passant seulement de 130 à 142 0/0).

(1) Biltz et Robl, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 2475, en ont obtenu par oxydation lente, à froid, par un courant d'air.

(2) Le même dans toutes les expériences avec catalyseur.

D'ailleurs, les échantillons commerciaux d'acide urique que j'avais utilisés au début, et dans lesquels j'ai trouvé du fer, m'avaient donné des résultats compris dans ces limites.

7° *Catalyse par l'hydrate de manganèse.* — Dans ses recherches si intéressantes sur la laccase, M. Gabriel Bertrand a reconnu l'activité du manganèse comme catalyseur d'oxydation, et depuis, de nombreux travaux ont confirmé ce caractère, et mis de plus en plus en évidence l'importance physiologique du métal, à l'état

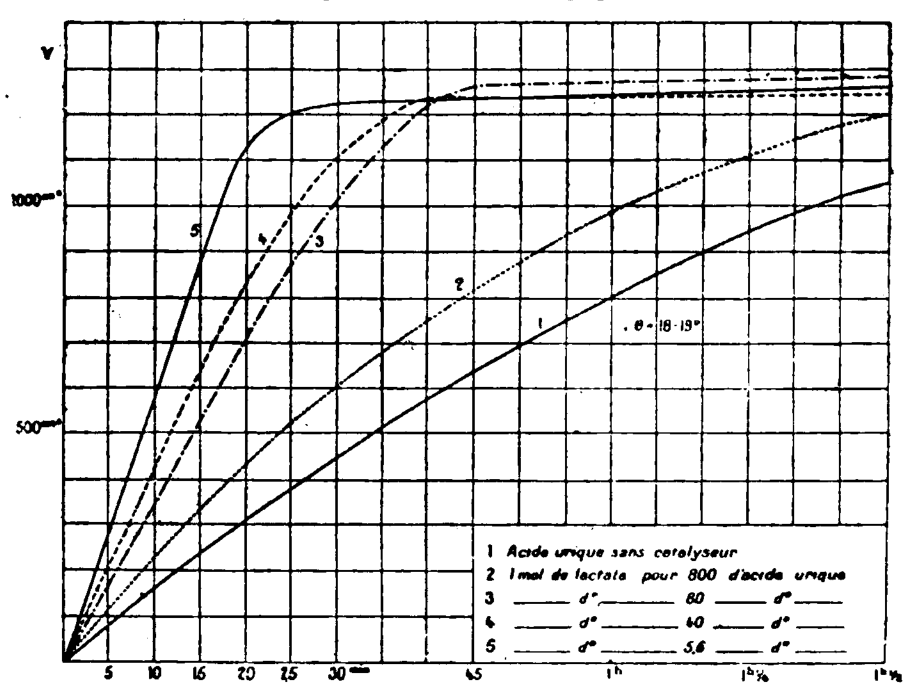


Fig. 4. — Influence de l'hydrate de manganèse.

d'hydrate (ou de sels d'acides faibles), surtout en présence d'alcalis et de colloïdes.

J'ai utilisé le manganèse sous forme de lactate, bien cristallisé, non efflorescent ni déliquescent, et facile à conserver, de formule $(CH^3CHOHCOO)^2Mn, 3H^2O$.

Introduit dans le liquide, il donne lieu à la formation d'un précipité blanchâtre d'hydrate manganeux (1), qui brunit très rapidement par oxydation, et se dépose facilement à la fin de l'opération.

L'allure de la réaction est *considérablement modifiée. L'absorption est beaucoup accélérée*, et en présence de beaucoup de lactate, *la vitesse de l'oxydation paraît constante jusqu'à la fin.*

En revanche, la *limite de l'absorption est abaissée*, et si on retranche du volume limite le volume nécessaire pour faire passer le manganèse à l'état de bioxyde, on constate que *la différence tend*

(1) Dans l'expérience avec 1 cc. de solution à 32gr,3 par litre, 1/800 d'atome par molécule d'acide urique, l'hydrate de manganèse est resté dissous pendant la plus grande partie de l'oxydation.

vers 1 atome d'oxygène par molécule d'acide quand la proportion de catalyseur s'élève.

La figure 4 résume les résultats obtenus.

Cette modification se retrouve avec la même importance dans le rendement en oxonate de potassium. En revanche, les eaux-mères de l'oxonate abandonnent lentement de l'*allantoïne*, surtout si l'on amorce avec de l'allantoïne préparée d'autre part par oxydation permanganique de l'acide urique.

J'ai trouvé comme point de décomposition instantanée de l'allantoïne au bloc Maquenne : 257° [au lieu de 230° en tube étroit].

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus à ces divers points de vue ; à la température de 19°, les rendements étant rapportés à la théorie (1 molécule d'oxonate ou d'allantoïne par molécule d'acide urique).

Molécules de lactate pour une d'acide	Volume absorbé en 20 minutes	Vitesse relative pour 20 minutes	Volume limite total	Volume utilisé par l'acide	Rendement pour 100	
					oxonate	allantoïne
0...........	300	100	1770	1770 = 1at,77	50	0
$\frac{1}{800}$........	430	143	1600	1at,06	13	1
$\frac{1}{80}$........	720	240	1280	1at,26	17	35
$\frac{1}{40}$........	830	276	1245	1at,22	13	13
$\frac{1}{5.6}$........	1135	378	1255	1at,08	0	19 (1)

La correspondance entre le volume absorbé et la nature des produits obtenus résulte nettement des équations :

$$C^5H^4O^3N^4 + O + H^2O = C^4H^6O^3N^4 + CO^2$$

(Ac. urique). (Allantoïne)

$$C^5H^4O^3N^4 + 2O + H^2O = C^4H^3O^4N^3 + CO^2 + NH^3$$

(Ac. oxonique)

conformes aux hypothèses résumées au début du présent mémoire.

8° *Catalyse par le cuivre métallique.* — On sait que le cuivre métallique s'oxyde à froid en présence des alcalis, et surtout de l'ammoniaque et des amines primaires. Cette oxydation entraîne celle de l'ammoniaque et des amines (2). La même action a pu être observée avec le glycocolle et l'alanine (3).

(1) Le rendement de 49 0/0 en allantoïne a été obtenu en répétant l'expérience à 17°. Dans l'expérience à 19°, par concentration à chaud, je n'en avais obtenu que 30 0/0.

(2) TRAUBE et SCHÖNEWALD, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 178.

(3) L. J. SIMON et L. PIAUX, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 1227.

Le cuivre utilisé a été préparé par action du zinc et de l'acide sulfurique sur le sulfate de cuivre, lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther et séché dans le vide à 100°.

La solution en expérience est la même que dans le cas précédent.

Si on y ajoute une petite quantité de cuivre ainsi préparé, on observe les faits suivants :

1° Pendant une première période, l'absorption de l'oxygène est rapide et s'accélère peu à peu, mais le cuivre paraît inaltéré. La solution se colore peu à peu en rose clair ;

2° Après un temps variable suivant la proportion de cuivre et la

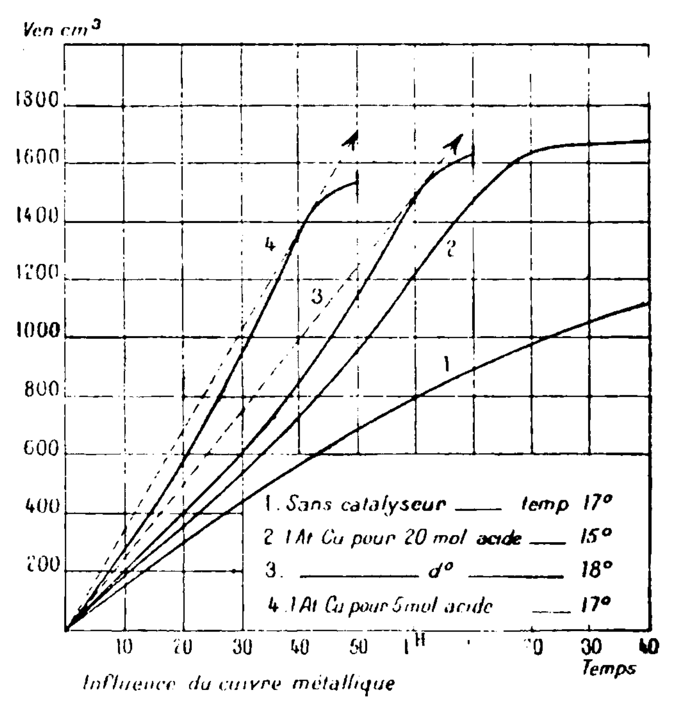


Fig. 5.

température, le liquide change *brusquement* de teinte ; il devient gris, puis vert, et enfin bleu. L'absorption de l'oxygène se ralentit considérablement, et le cuivre entre peu à peu en solution sous l'influence simultanée de l'oxygène et de l'ammoniaque formée au début.

Les courbes ci-dessus (*fig.* 5) donnent une idée plus précise de l'allure de l'oxydation. Afin de permettre la comparaison des vitesses d'absorption avec et sans cuivre, j'ai tracé, en trait mixte sur la figure, les tangentes passant par l'origine et représentant les vitesses moyennes pendant la première période de la réaction catalysée. Les comparaisons sont résumées dans le tableau suivant :

Température : 17°

	Vol. en 30 minutes	Vol. limite	
Sans catalyseur	$V_0 = 390$ cc.	1750 cc.	$\frac{V_1}{V_0} = 2.56$
Avec 1 at. Cu pour 5 mol...	$V_1 = 1000$ cc.	1550 cc.	

Température : 15°.

	Vol. en 30 minutes	Vol. limite	
Sans catalyseur	$V_0 =$ 380 cc.	1750 cc.	$\frac{V_1}{V_0} = 1,58$
Avec 1 Cu pour 20 mol.	$V_1 =$ 600 cc.	1550 cc.	

Température : 22°.

Sans catalyseur	$V_0 =$ 660 cc.	1750 cc.	$\frac{V_1}{V_0} = 1,57$
Avec 1 Cu pour 20 mol.	$V_1 =$ 1040 cc.	1400 cc.	

On voit en particulier que le rapport d'accélération est resté constant de 15 à 22°, bien que la vitesse, avec ou sans catalyseur soit passée de 100 à 173.

Comme dans les expériences avec lactate de manganèse, j'ai obtenu successivement, en traitant le liquide par l'acide acétique et l'alcool, de l'oxonate de potassium et de l'allantoïne. Bien que les expériences aient été arrêtées dès le changement de teinte, l'oxonate obtenu contient du cuivre.

Les rendements obtenus, rapportés chacun à la théorie (molécule à molécule), sont les suivants :

	Température	Oxonate 0/0	Allantoïne 0/0
1 at. Cu pour 20 mol. acide ...	22°	24	21
— 20 — ...	20	31	17
— 20 — ...	18°	34	11
— 5 — ...	17	19	11

On peut remarquer que l'élévation de la température — à quantité constante de cuivre — abaisse la limite de l'oxydation, et élève, par suite le rendement en allantoïne.

9. *Catalyse par l'urate cuivreux.* — J'ai tenté le remplacement du cuivre par l'urate cuivreux, obtenu en ajoutant simultanément au liquide en expérience de l'hyposulfite de soude et du sulfate de cuivre. Il se produit ainsi un précipité blanc gélatineux.

Par agitation avec l'oxygène, l'absorption est plus rapide que sans urate cuivreux. Celui-ci se colore en rose lilas, puis en vert, le changement de teinte se produisant presqu'aussi brutalement qu'avec le cuivre, et marquant un ralentissement considérable de la réaction :

Avec { 10 cc. de $S^2O^3Na^2, 5H^2O$ à 25 0/0
{ 10 cc. de $SO^4Cu, 5H^2O$ à 10 0/0

soit 1/22,5 atome de cuivre par molécule d'acide urique, et à 17°, le ralentissement se produit vers 1530 cc., après 40 minutes. Le volume limite est voisin de 1700 cc. Par addition d'acide acétique, il se forme un précipité qui entraîne tout le cuivre, et que je n'ai pas analysé; ensuite il s'est déposé peu à peu 2gr,7 d'allantoïne (19 0/0 de la théorie).

Avec 0cc,5 de chacune des solutions — *soit 1 atome Cu pour 450*

molécules d'acide (1) — la réaction est encore très accélérée, le volume limite tendant vers 1750 cc.. et j'ai pu isoler 7g,15 d'oxonate, soit 41 0/0 de la théorie.

En 30 minutes, les volumes absorbés sont, à 17° :

Sans urate..............................	390cc	
Avec l'urate correspondant à $\frac{1\ \text{Cu}}{450\ \text{ac.}}$...	790	Soit 3.02 fois plus
Avec l'urate correspondant à $\frac{1\ \text{Cu}}{22.5\ \text{ac.}}$..	1250	Soit 3.12 fois plus

L'effet accélérateur de l'urate cuivreux est donc très important,

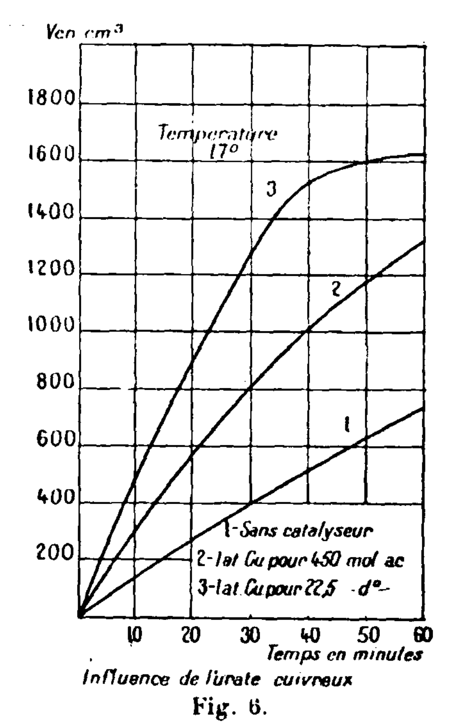


Fig. 6.

même à très faible dose. Cependant, la limite de l'oxydation est moins abaissée qu'avec le cuivre, et la formation d'allantoïne moins abondante.

Ces résultats font l'objet de la figure 6.

Un essai d'oxydation de l'urate cuivreux en *l'absence de potasse* a été négatif; *aucune absorption d'oxygène ne s'est produite.*

10. *Essais divers.* — Un essai d'oxydation en présence de *manganitartrate de potassium* (2) a donné des résultats très voisins de ceux obtenus avec l'hydrate de manganèse, d'ailleurs le sel complexe s'est transformé peu à peu en hydrate précipité.

(1) Dans ce cas, le cuivre est resté en solution pendant toute l'expérience avec une teinte rosée.
(2) A. Job, *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 1044; 1911, t. **152**, p. 265.

L'action de l'oxygène sur l'acide urique conduisant, suivant les cas, soit à l'allantoïne, soit à l'oxonate de potassium, qui représentent deux stades d'oxydation différents, j'ai tenté le passage de l'acide à l'oxonate en deux temps. J'ai opéré :

1° En dissolvant de l'acide allantoïque dans la potasse et en agitant la solution avec l'oxygène en présence ou non de cuivre pulvérulent ;

2° En oxydant l'acide urique en solution dans la potasse par la quantité de permanganate correspondant à 1 atome d'oxygène par molécule; après repos et filtration, j'ai agité le liquide clair avec l'oxygène.

Dans les deux cas, l'absorption d'oxygène a été nulle. Dans la deuxième expérience, après traitement par l'acide acétique, j'ai retrouvé 43 0/0 de la théorie en allantoïne.

Conclusions.

L'acide urique, dissous dans la potasse, s'oxyde au contact de l'oxygène. L'agitation accélère beaucoup la réaction, quelques heures suffisent, au lieu de quelques jours avec un courant d'air (1), de quelques mois au repos complet (2). Le produit principal de la réaction est l'oxonate de potassium.

Il faut plus de deux molécules de potasse par molécule d'acide urique, et la vitesse d'oxydation s'accroît en même temps que l'excès d'alcali augmente.

L'élévation de la température accélère la réaction. Cette influence croît elle-même plus rapidement que la température ne s'élève.

Les hydrates de fer et de manganèse, le cuivre métallique et l'urate cuivreux accélèrent l'oxydation. Quelques-uns d'entre eux en abaissent la limite et donnent lieu par suite à la formation d'allantoïne.

Rapprochés des expériences décrites au paragraphe 10 du présent mémoire, ces faits permettent de formuler l'hypothèse suivante :

1° L'autoxydation de l'acide urique en liqueur alcaline se produit en deux temps;

2° Par action d'un atome d'oxygène, il se forme un composé A lui-même autoxydable, et dédoublable par les acides en allantoïne et CO^2;

3° A se transforme peu à peu en un composé B, dédoublable aussi en allantoïne et CO^2, mais *non autoxydable*;

4° L'hydrate de manganèse, le cuivre, l'urate cuivreux, accélèrent la formation du composé A, mais non son oxydation.

Cette hypothèse confirme les conclusions émises par M. J. More (3) à la suite de l'étude de l'action de l'iode sur l'acide urique : l'action de l'oxygène sur l'acide urique en présence des alcalis est plus complexe que ne l'avait admis Biltz.

(1) H. Biltz et Robl, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1967.
(2) Stædeler, *loc. cit.*; Strecker, etc.
(3) J. More, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 499; *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1924, t. 29, p. 529 et 1924, t. 30, p. 12.

Toutefois, les recherches de ce savant permettent d'écarter la plupart des corps que l'on a supposé jouer un rôle dans cette réaction, et il ne nous est pas possible actuellement de donner aux produits intermédiaires de l'oxydation d'autres formules que celle qu'il a indiquée.

(Laboratoire de Chimie organique du Muséum d'Histoire naturelle.)

N° 29. — Sur la présence générale du nickel et du cobalt dans la terre arable, par MM. Gabriel BERTRAND et M. MOKRAGNATZ.

(3.1.1925.)

Nous avons découvert, il y a deux ans, l'existence de petites quantités de nickel et de cobalt à la fois dans une terre fertile de Pantchevo, près de Belgrade, et dans la terre du jardin de l'Institut Pasteur. Nous avons utilisé, pour cela, une méthode particulière qui, pour être quantitative, exigeait le traitement long et minutieux d'un poids de terre assez considérable, de l'ordre du kilogramme (1).

Depuis, nous avons perfectionné cette méthode au point qu'il est devenu possible de doser les deux métaux, sous forme de combinaisons définies, dans un poids de terre de 25 à 100 grammes au plus (2). Grâce à ce perfectionnement des échantillons de sols plus faciles à se procurer peuvent être soumis aux analyses, les opérations que comportent ces dernières sont beaucoup moins longues et, surtout, la consommation des réactifs est très fortement diminuée. Ce dernier avantage est d'autant plus appréciable que les réactifs doivent être d'une extrême pureté, que l'on est, à cause de cela, dans l'obligation de les préparer soi-même et qu'il faut, enfin, en sacrifier pour les contrôles des quantités au moins égales à celles qui interviennent dans une des séries d'opérations.

Nous avons appliqué la méthode ainsi perfectionnée à l'examen de 33 nouveaux échantillons de sols cultivés, provenant de plusieurs pays et de formations géologiques différentes, afin de savoir si la présence du nickel et celle du cobalt sont en quelque sorte caractéristiques de certains sols et ne dépendent que de leur provenance, ou bien, au contraire, si la présence de ces deux métaux dans la terre arable est un fait général.

Voici, résumés en un tableau (p. 328), les résultats que nous avons obtenus. Rappelons seulement que le nickel et le cobalt, d'abord séparés par la chaux et l'ammoniaque, ont été pesés, le premier à l'état de nickeldiméthylglyoxime et le second à l'état de cobaltonitrite de potassium.

Tous ces résultats, joints à ceux que nous avons déjà publiés, montrent que le nickel et le cobalt existent non seulement dans toutes les terres de France que nous avons examinées, mais encore dans celles des autres pays (Allemagne, Danemark, Italie, Roumanie, Serbie) où nous les avons recherchés.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 133.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 1539.

La proportion de ces métaux est peu élevée, mais elle n'est pas négligeable.

Pour le nickel, elle est généralement de quelques centigrammes par kilogramme de terre sèche. Nous l'avons trouvée comprise entre 5 milligrammes (chiffre exceptionnel, dans une terre de granulite feuilletée du Finistère) et 38mgr,6 (dans une terre d'éboulis des pentes et d'alluvions de la Seine-Inférieure).

Pour le cobalt, la proportion est presque toujours de quelques milligrammes par kilog. Mais nous l'avons vue osciller entre quelques dixièmes de milligrammes seulement et 11mgr,7.

On voit qu'il y a toujours moins de cobalt que de nickel. Le rapport entre les deux métaux est loin d'être constant, mais il est généralement compris entre le 1/3 et le 1/5, bien qu'il puisse aller de la moitié au 1/8.

Les analyses comparatives que nous avons faites d'une même terre sur des échantillons prélevés à des profondeurs différentes montrent que les proportions de nickel et de cobalt varient d'une manière sensible de la surface au sous-sol; mais nos analyses ne sont pas assez nombreuses pour faire ressortir les causes de ces variations.

* * *

On peut se demander d'où proviennent les petites proportions de nickel et de cobalt contenues dans la terre arable, proportions qui apparaissent, du moins au premier abord, notablement inférieures à celles que l'on a signalées jusqu'ici dans les roches-mères. Si, dans quelques cas, des infiltrations d'eaux minérales, venues des profondeurs, ont pu jouer un certain rôle, cela ne peut suffire à expliquer la teneur générale et, en somme, relativement constante, de la terre arable en nickel et en cobalt que nos recherches viennent de mettre en évidence.

En 1876, G. Tissandier (2) a fait connaître d'intéressantes observations d'après lesquelles de fines particules en suspension dans l'espace interplanétaire tombent continuellement à la surface de notre Globe. Or, parmi ces particules, il en a trouvé qui sont attirables à l'aimant et qui renferment, à côté du fer dont elles paraissent surtout formées, une certaine proportion de nickel. Soit en raison de l'insuffisance de la méthode d'analyse employée, soit par suite de l'absence réelle du cobalt, la présence de ce dernier métal n'a pas été signalée. La question de l'origine et de la composition des particules recueillies par G. Tissandier pourra être reprise, mais, en tout cas, il y a dans la chute continuelle de celles-ci à la surface du sol une cause générale d'enrichissement de la terre arable en nickel qui ne peut être négligée.

(1) Les échantillons de terres de France nous ont été obligeamment adressés par MM. Astruc de Nîmes, Brioux de Rouen, Vincent de Quimper, Rousseaux d'Auxerre et Warcollier de Caen; ceux d'Italie par le Dr Salimbeni de l'Institut Pasteur; celui du Danemark, enfin, par M. B. Benzon de Copenhague. Nous sommes heureux de remercier ici tous ces correspondants.

(2) *C. R.* (1), 1876, t. 83, p. 75.

Localités	Profondeur	Formation géologique	Poids analysé	Métal par kil.	
				Ni	Co
France :					
(Gard) :			gr.	mgr.	mgr.
Hanterivien (sud du village)......	de 0 à 30 cent.	Infracrétacé	50,3	15,3	3,1
— —	30 à 60 —	—	45,1	24,9	7,9
— (derrière le cimetière)..	10 à 30 —	Marnes néocomiennes	48,8	18,2	8,4
— — ..	30 à 60 —	—	48,0	15,1	6,0
— (ouest du village).....	0 à 30 —	Alluvions anciennes	49,1	34,6	6,7
— —	30 à 60 —	—	48,3	35,1	6,4
Beauvoisin	0 à 30 —	Cailloutis pliocène	49,1	14,0	2,0
—	30 à 60 —	—	48,8	8,0	2,6
St-Chaptes	0 à 20 —	Oligocène	48,4	11,3	4,6
—	20 à 40 —	—	48,8	20,7	4,1
—	40 à 60 —	—	46,6	15,0	5,5
Aubord......................	0 à 20 —	Alluvions modernes	48,0	37,0	4,7
—	20 à 40 —	—	48'6	25,7	4,1
—	40 à 60 —	—	49,5	22,2	5,2
Genolhac	0 à 20 —	Granites désagrégés	49,0	16,5	2,4
—	20 à 40 —	—	49,1	20,0	2,2
—	40 à 60 —	—	49,0	26,3	3,8
(Seine-Inférieure) :					
Manéhouville		Limon des plateaux	45,0	13,3	5,7
Limézy		—	47,4	21,1	3,1
St-Aubin-Epinay		Eboulis des pentes et alluvions	46,6	38,6	6,8
[illegible]		Eboulis des pentes du Sénonien	42,1	13,2	0,6

Ladroc (près Donzenac)		Terrains primitifs; micaschistes	40,2	[illegible]	0,3
(Finistère) :					
Ergue-Gaberic		Granulite feuilletée	43,5	5,5	0,3
Lestremeur		Micaschiste granulitique	18,2	20,1	6,6
(Yonne) :					
Perrigny (ferme du Verger)	0 à 20 —	Marnes ostrieunes, argiles et sables panachés	23,7	29,9	11,7
— —	(sous-sol)		43,1	4,7	0,3
(Calvados) :					
Neuville (près Vire)		Schistes maclifères et phyllades de St-Lô	48,5	11,9	4,1
Allemagne :					
Rüdesheim	de 0 à 30 cent.	Terres à vignes	68,3	18,8	3,3
Danemark :					
Binnitze (Laaland)	de 0 à 30 cent.	Limon	57,7	17,3	3,4
Italie :					
Acquapendente (colline)	de 0 à 30 cent.	Terrain volcanique (altitude : 420 mètres)	59,0	8,4	6,0
— (vallée)	0 à 30 —	— (altitude : 300 mètres)	55,5	6,3	2,3
Roumanie :					
(Indication égarée)	de 0 à 30 cent.	Limon	70,3	28,4	8,2

N° 30. — Le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl. — Essai de généralisation. — Une cause d'erreur : le dégagement de l'azote à l'état gazeux; par MM. Paul FLEURY et Henri LEVALTIER.

(20.12.1924.)

PREMIÈRE PARTIE. — *Essai de généralisation.*

A la suite d'une étude systématique de la méthode de Kjeldahl (1), nous avons constaté qu'il était difficile de donner une unique méthode, à la fois générale et simple, et nous avons été amenés à proposer une série de techniques basées sur l'emploi du mélange acide sulfurique, acide phosphorique et sulfate de potassium auquel on peut adjoindre selon les cas des réducteurs appropriés, soit l'acide benzoïque conseillé par Arnold et Wedemeyer, soit le zinc comme l'ont indiqué Wheeler et Jamieson.

Nous résumons rapidement ci-dessous ces techniques avec l'indication des corps auxquels elles ont été appliquées. Elles sont décrites par ordre d'efficacité croissante : autrement dit, l'azote des corps indiqués dans chaque groupe ne peut être dosé par la méthode du groupe *précédent.*

MODE OPÉRATOIRE. — Dans tous les cas, on opère avec un ballon de Kjeldahl (en Pyrex) de 300 cc. environ. On utilise une prise de produit telle que la quantité d'ammoniaque formée représente environ 20 cc. de solution déciuormale (soit 25 à 30 mgr. d'azote). Toutefois, il est bon que la quantité de matière organique à détruire ne dépasse pas 0^{gr},50 à 0^{gr},60. Dans le cas d'une urine, on en emploiera 5 cc.

L'ammoniaque est dosée par distillation dans un courant de vapeur d'eau, méthode très pratique qui permet un entraînement quantitatif en 10 à 15 minutes.

Le principal *inconvénient* pratique des méthodes ci-dessous est l'attaque assez rapide des récipients par l'acide phosphorique, attaque qui ne peut être retardée que par l'emploi de verres spéciaux genre Pyrex.

1° *Méthode directe ou type.* — Verser successivement dans le ballon contenant déjà la matière à doser :

Sulfate de potassium	5 gr.
Acide sulfurique pur (D = 1,83)...	5 cc.
Acide phosphorique (D = 1,75)....	15 cc.

L'opération est conduite selon la méthode classique. Il y a intérêt à chauffer vivement aussitôt après le départ de l'eau. Dans tous les cas, il faut *continuer à chauffer 10 minutes au moins après la décoloration.*

(1) On trouvera un exposé détaillé de ces recherches ainsi qu'une bibliographie de la question dans le travail de M. H. Levallier « Recherches sur le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl », Thèse Doct. Univ. (Pharmacie) Paris, 1924.

La quantité de lessive de soude à 36° B à employer pour opérer le déplacement de l'ammoniaque est d'environ 80 cc.

Avec cette méthode nous avons détruit rapidement (en moyenne une heure à une heure et demie) avec un rendement en ammoniaque pratiquement théorique, non seulement des corps obtenus facilement par les méthodes ordinaires tels que la diméthylamine, l'aniline, la saccharine, la phénacétine, l'urée, l'acide urique, la caféine, l'amygdaline, mais encore des corps réputés difficiles comme la créatine, le scatol, l'isatine, la quininé, la pipérazine, la morphine, la brucine, la strychnine, la bétaïne, la choline, l'atropine, la tyrosine et même la pyridine qui est considérée comme particulièrement résistante.

2° *Méthode à l'acide benzoïque.* — Dans le ballon, faire dissoudre à une douce chaleur :

Acide benzoïque..................	1gr,50
Acide sulfurique pur..............	20 cc.

Y faire tomber le produit à doser et chauffer 30 minutes sur une petite flamme. Au bout de ce temps, chauffer vivement 5 minutes et ajouter successivement :

Acide phosphorique..............	40 cc.
Sulfate de potassium.............	10 gr.

Chauffer jusqu'à décoloration et 15 minutes supplémentaires. La quantité de lessive de soude à 36° B nécessaire est d'environ 200 cc.

Avec cette méthode nous avons pu doser à l'état d'ammoniaque l'azote des corps suivants : nitrate de soude, benzonitrile, benzophénone oxime, acétoxime, benzène-azobenbène. Ce dosage n'était obtenu que péniblement par d'autres méthodes.

3° *Méthode au zinc.* — Dans le ballon, introduire successivement :

Substance à analyser,	
Zinc en limaille..................	2 gr.
Eau distillée.....................	15 cc.
Alcool à 95°......................	20 cc.
Acide sulfurique pur..............	10 cc.

Chauffer doucement sur une toute petite flamme. Au bout de 30 minutes, ajouter à nouveau :

Acide sulfurique pur..............	10 cc.

Chauffer vivement pour chasser l'alcool et l'eau (environ 5 min.) et ajouter dans l'ordre :

Acide phosphorique..............	40 cc.
Sulfate de potassium.............	10 gr.

Terminer comme plus haut.

Cette méthode nous a permis de doser l'azote de l'acide picrique,

de la dimétanitrobenzine, de la phénylhydrazine, de la mannose-hydrazone et de la glucosazone.

4° *Méthode mixte* (Zinc. Acide benzoïque). — Faire dissoudre dans le ballon, à une douce chaleur :

Acide benzoïque	3 gr.
Acide sulfurique pur	20 cc.

Y faire tomber la prise d'essai puis :

Zinc en limaille..................	2 gr.
Eau distillée	10 cc.
Alcool à 95°	10 cc.

Chauffer doucement sur une toute petite flamme pendant 30 min., puis chauffer vivement pendant 15 min. et ajouter :

Acide phosphorique	40 cc.
Sulfate de potassium	10 gr.

Terminer comme précédemment.

C'est seulement à l'aide de cette méthode que nous avons pu obtenir la semicarbazide et l'acétone-semicarbazone qui avaient résisté aux autres méthodes.

Remarque. — Parmi tous les corps essayés, *un seul* groupe n'a pu être dosé exactement, c'est celui du *pyrazol* représenté par l'antipyrine et le pyramidon. Les résultats les meilleurs ont été obtenus avec la méthode à l'acide benzoïque qui nous a donné d'une façon constante des rendements en ammoniaque voisins de 96 p. 100, ce qui constitue d'ailleurs une amélioration sensible sur les méthodes antérieures.

Conclusion. — A l'aide des techniques que nous venons de décrire, il est donc possible de doser l'azote dans une série de substances représentant les principaux groupements azotés de la chimie organique.

Deuxième partie. — *Une cause d'erreur : le dégagement de l'azote à l'état gazeux.*

Les nombreux auteurs qui ont étudié la méthode de Kjeldahl sont d'accord pour admettre qu'un certain nombre de substances échappent à cette méthode de dosage. Par contre, on ne paraît pas, en général, s'être préoccupé de la cause de ces échecs. On semble admettre implicitement que, au cours de la destruction, il y a formation de composés azotés qui ne se laissent plus attaquer. Mais ne pourrait-on admettre également que, dans certains cas, il y ait, au cours de l'opération, perte d'azote à l'état gazeux? En effet, dès 1895, Delépine (1) ayant signalé l'insuffisance de la méthode de Kjeldahl dans le dosage de l'azote des chloroplatinates, W. van

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 222.

Dam (1) montra que cette perte était due au départ de l'azote sous forme d'azote gazeux et Delépine (2) ultérieurement précisa le mécanisme de cette perte en établissant que le sulfate d'ammonium en présence de platine métallique et d'acide sulfurique concentré était décomposé avec perte d'azote gazeux. Cette perte due, dans ce cas, *à la présence du platine*, ne pourrait-elle avoir lieu dans d'autres circonstances et avec d'autres substances en l'absence de platine? C'est cette hypothèse que nous avons voulu vérifier. Dans ce but, nous avons analysé les gaz qui se dégagent au cours de la destruction de quelques matières azotées par la méthode de Kjeldahl avec addition de sulfate de potasse selon Gunning (3).

Mode opératoire. — Schématiquement, l'appareil était disposé comme pour un dosage d'azote par la méthode de Dumas mais le tube et la grille étaient remplacés par un ballon de un litre où avait lieu la destruction.

L'acide carbonique destiné, avec l'aide du vide, à purger d'air l'appareil, était fourni par un appareil de Kipp et les gaz étaient recueillis sur de la potasse dans un appareil de Marquis.

On employait pour la destruction 60 cc d'acide sulfurique concentré et 25 gr. de sulfate de potassium.

L'ébullition était maintenue jusqu'à décoloration.

Les gaz, soigneusement débarrassés de CO^2 et SO^2, étaient analysés par les méthodes classiques : détermination de l'oxygène par le pyrogallate, et de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux ammoniacal. Le résidu, après ces opérations, était considéré comme de l'azote.

D'autre part, on dosait l'ammoniaque dans le liquide du ballon.

Interprétation. — Pour l'interprétation des résultats, nous avons admis que la petite quantité d'oxygène, trouvée assez souvent dans les gaz recueillis, provenait de l'air qui, malgré nos soins, restait dans notre appareil.

Dans ce cas, cet oxygène amenait avec lui une certaine quantité d'azote qu'il était facile de calculer. Le volume d'azote ainsi calculé était déduit du résidu inabsorbable par le pyrogallate et le chlorure cuivreux et c'est ce *résidu ainsi corrigé* que nous considérions comme de l'azote provenant de la *destruction de la matière azotée.*

Connaissant d'autre part, le poids d'azote total calculé à partir de la prise d'essai, et la portion de l'azote transformé en ammoniaque par dosage, il nous était possible d'établir, pour ainsi dire, le *bilan* de l'opération.

Expériences. — Nos expériences ont porté d'abord sur un corps non azoté : le *saccharose* pour nous rendre compte des gaz dégagés en l'absence de toute substance azotée et de la valeur de notre technique, ce qui nous a permis de déceler la présence de l'air. Nous avons ensuite détruit un corps azoté facilement atteint par la méthode de Kjeldahl : l'*acide urique*. Enfin, nous avons expérimenté avec des corps qui donnent avec cette méthode de grands

(1) *R. Tr. Ch. P.-B.*, 1895, t. **14**, p. 267.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1906, t. **35**, p. 8.
(3) *Zeit. anal. chem.*, 1889, t. **28**, p. 188.

déficits en azote : *pyridine*, *pipéridine*, *antipyrine*, *phénylhydrazine*, *semicarbazide*.

Résultats. — Nous résumons nos résultats dans les deux tableaux ci-dessous.

Le premier contient les résultats expérimentaux, défalcation faite de l'air contenu dans le gaz recueilli.

Le deuxième montre les diverses formes sous lesquelles se trouve l'azote à la fin de la destruction, établissant ainsi le bilan de l'opération :

TABLEAU I. — Résumé des expériences.

Nature de la substance	Poids en gr.	Durée du chauffage	Volume total des gaz en cc.	Composition en cc.	
				Oxyde de carbone	Azote
Saccharose	1,500	2h 15m	63,0	63,0	0,0
Acide urique	0,535	1	103,6	103,6	0,0
Pyridine	0,919	1 30	0,15	0,15	0,0
Pipéridine	1,132	3 30	4,9	1,5	3,4
Antipyrine	1,000	3	11,0	1,7	12,3
Phénylhydrazine (HCl)	0,600	1 45	75,4	5,5	69,9
Semicarbazide (HCl)	0,366	1 30	53,0	7,5	45,5

TABLEAU II. — Répartition de l'azote.

Substance	Azote (en mgr)				Pour 100 de l'azote total		
	Total	Gazeux	Ammoniacal	Forme inconnue	Gazeux	Ammoniacal	Forme inconnue
Acide urique	178,3	0,0	177,8	0,0	0,0	100,0	0,0
Pyridine	165,0	0,0	»	»	0,0	»	»
Pipéridine	186,4	4,1	130,2	52,1	2,2	69,9	27,9
Antipyrine	148,9	14,5	24,6	9,8	9,7	83,7	6,6
Phénylhydrazine HCl)	116,2	81,8	32,2	2,2	70,4	27,7	1,9
Semicarbazide (HCl)	138,0	63,0	40,7	35,3	45,5	29,2	25,3

Conclusions.

1° Dans la destruction des matières organiques par la méthode de Kjeldahl-Gunning, *une partie de l'azote peut s'éliminer à l'état gazeux*. Pour la phénylhydraziue, par exemple, cette perte atteint 70 p. 100 de l'azote total;

2° Cette perte de l'azote à l'état gazeux *n'est pas suffisante pour expliquer dans tous les cas les échecs* de la méthode. Car, en dehors du cas de la phénylhydrazine où la presque totalité de l'azote non ammoniacal se retrouve à l'état gazeux, on constate que pour les autres corps étudiés, une partie, parfois considérable, de *l'azote échappe au dosage sous une forme inconnue.* C'est, en particulier, le cas de la pipéridine, pour laquelle la perte à l'état gazeux n'est que de 2 p. 100, tandis que l'azote sous forme inconnue atteint 28 p. 100 (1);

3° Accessoirement, parmi les produits gazeux de la réaction, nous avons *constamment retrouvé l'oxyde de carbone.* La présence constante de ce gaz réducteur est un argument en faveur de l'hypothèse qui, dans le mécanisme de la méthode de Kjeldahl, fait intervenir principalement un *processus de réduction.* Cette hypothèse explique ainsi pourquoi notre généralisation de la méthode de Kjeldahl n'a pu être obtenu qu'en utilisant des milieux réducteurs de plus en plus puissants, associés d'ailleurs à une élévation suffisante de la température de destruction.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de Chimie Biologique.)

N° 31. — Sur l'indice d'acétyle des corps gras. Méthode simple et rapide pour sa détermination; par M. Emile ANDRÉ.

(12.12.1924.)

Dans une précédente communication (2) j'ai indiqué qu'on pouvait simplifier beaucoup la détermination de l'indice d'acétyle des corps gras en faisant usage d'une formule mathématique qui donne sa valeur en fonction de l'indice de saponification S de l'huile étudiée et de l'indice de saponification S' de la même huile acétylée.

Le présent exposé a pour objet de faire connaître une simplification nouvelle qui présente l'avantage de réduire le nombre des manipulations nécessaires et de supprimer tout calcul.

Pour plus de clarté, j'exposerai tout d'abord, très brièvement, la méthode de Lewkowitsch qui est décrite dans tous les ouvrages spéciaux et qui a été adoptée par le 6e Congrès de Chimie appliquée tenu à Rome en 1907 (3).

L'indice d'acétyle est défini comme il suit : C'est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour saturer l'acide acétique contenu dans 1 gr. d'huile ou de graisse acétylée. Pour le déterminer, on commence par préparer une petite quantité d'huile

(1) Remarquons toutefois que dans ces expériences nous nous sommes parfois arrêtés avant décoloration, en raison de la longue durée nécessaire pour arriver jusqu'à ce terme, ce qui pourrait expliquer, tout au moins en partie, la non transformation en ammoniaque d'une certaine portion de l'azote.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. **31**, p. 98.

(3) *Atti del VI Congresso internationale di chimica applicata.* Rome, 1907, vol. VII, p. 488.

acétylée en faisant bouillir l'huile à reflux avec de l'anhydride acétique. On verse ensuite dans un grand volume d'eau distillée bouillante et on lave trois fois de suite, avec une nouvelle quantité d'eau, pour éliminer l'accès d'anhydride. On sèche et on filtre le produit provenant de cette opération. Sur une prise d'essai connue, on titre l'acide acétique en mettant à profit, soit sa solubilité dans l'eau (indice d'acides solubles), soit la facilité avec laquelle il peut être entraîné à la distillation avec la vapeur d'eau (indices d'acides entraînables). On opère, comparativement, le même dosage sur l'huile qui n'a pas subi l'action de l'anhydride acétique. Cette détermination comporte une assez longue série de manipulations dont certaines sont très délicates, il faut compter plus d'une journée et demie pour la faire convenablement. Aussi, l'indice d'acétyle des corps gras était-il rarement déterminé.

Comme je l'ai dit tout à l'heure, j'ai montré, qu'après avoir préparé une petite quantité d'huile acétylée, on pouvait se contenter d'en déterminer l'indice de saponification S′, car un raisonnement mathématique simple permet d'établir qu'il existe une relation entre la valeur de l'indice d'acétyle A, celle de l'indice de saponification S de l'huile et celle de l'indice de saponification S′ de l'huile acétylée. Cette relation est exprimée par l'équation suivante :

$$A = \frac{S' - S}{1 - 0{,}75\,S}$$

Des mathématiciens ont fait remarquer que, pour $S = 1{,}3333\ldots$, on a $A = \infty$, puisque le dénominateur $= 0$. Qu'ils se tranquillisent. Dans la pratique la valeur de S ne dépasse jamais 0,260. En se plaçant à un point de vue plus théorique, l'acide alcool le plus simple, l'acide glycolique, qui n'a jamais été trouvé dans aucun corps gras, donnerait un triglycéride dont l'indice de saponification serait de 0,631 (1).

Pour $S = 0$ on tombe dans le cas des alcools et il vient $A = S'$, ce qui est parfaitement exact.

Bien que cette formule, adoptée depuis sa publication par un certain nombre de chimistes étrangers, ait déjà rendu des services (1), je n'insiste pas davantage sur elle car je crois avoir trouvé mieux.

Voici l'exposé du procédé nouveau qui fait l'objet de la présente communication :

D'abord je donne à l'indice d'acétyle sa définition logique, en disant qu'il exprime en milligrammes la quantité d'acide acétique que peut fixer 1 gr. de corps gras, par éthérification de ses fonctions alcool libres; il n'est pas rationnel, en effet, d'exprimer cette caractéristique en milligrammes de potasse et d'en rapporter la mesure à 1 gr. de graisse ou d'huile acétylée.

Le mode opératoire que j'ai adopté est le suivant :

Dans deux petits ballons à fond plat, de 60 cc., on pèse une prise d'essai du corps gras étudié, voisine de 2 gr. Dans l'un d'eux

(1) Voir L. W. Cook. *Journ. of the american chemical Soc.*, 1922, t. **44**, p. 392.

(n° 1), on ajoute 5 gr. d'anhydride acétique fraîchement rectifié (éb. 135-138°) et 25 cc. de xylol pur du commerce, bouillant à la même température (135-138°). Dans l'autre (n° 2), on ajoute seulement 30 cc. de xylol (1). On fait bouillir à reflux, pendant une heure, le contenu de chacun des deux ballons chauffés dans le même bain d'huile. Un simple tube de verre un peu long traversant le bouchon servira de réfrigérant. Au bout de ce temps on retire les deux tubes ascendants et on les remplace par deux tubes coudés à angle aigu, montés dans un bouchon de liège avec un petit entonnoir à brome. On distille tout ce qui veut bien passer, la température du bain d'huile étant de 175° environ. On recueille ainsi, pour chaque ballon, de 22 à 23 cc. de liquide que l'on met à part. Au moyen de l'entonnoir à brome on fait arriver, dans chacun des deux essais, 25 cc. de xylol qui sont distillés à leur tour et l'on recommence une fois encore cette sorte d'entraînement par la vapeur de xylol.

En agitant avec de l'eau chacun des trois distillats provenant du ballon 1, dans lequel se trouvait l'anhydride acétique, on constate que le troisième ne lui communique aucune réaction acide, d'où l'on peut conclure que tout le réactif qui ne s'est pas fixé sur l'huile a été chassé.

Il ne reste plus alors qu'à retirer les deux ballons du bain d'huile et à déterminer l'indice de saponification des deux prises d'essai. La première qui a subi l'action de l'anhydride acétique donne une valeur σ', la seconde qui représente un essai à blanc donne une valeur σ. La différence $\sigma' - \sigma = \alpha$ représente la quantité de potasse saturée par l'acide acétique qui s'est fixé sur 1 gr. d'huile. Mais, comme 56 gr. de KOH saturent 60 gr. d'acide acétique, en multipliant α par le rapport $\frac{56}{60} = 1{,}071$ on obtient une valeur A qui exprime l'indice d'acétyle correctement défini, c'est-à-dire la quantité d'acide acétique fixée sur 1 gr. d'huile.

Les avantages du procédé sont les suivants :

1° Rapidité et simplicité des opérations qui peuvent être terminées en moins de trois heures.

2° Exécution concommitante d'un essai à blanc qui donne plus de rigueur à la mesure. J'ai constaté, en effet, que cette précaution n'est pas inutile, l'indice de saponification de l'huile qui a subi l'entraînement par la vapeur de xylol est parfois inférieur de plusieurs points (4 à 6 points) à l'indice de saponification S de l'huile.

3° Pesée directe d'une prise d'essai d'huile et suppression de la préparation spéciale d'une certaine quantité d'huile acétylée qu'il fallait laver et sécher et sur laquelle on opérait ensuite un prélèvement (2).

(1) L'emploi du xylol nous a été suggéré par le mémoire de V. Boulez. Méthode d'analyse des huiles essentielles contenant des alcools terpéniques. — Reprinted from the proceedings of the Seventh International Congress of Applied Chemistry. London, 1909, section I.

(2) Les auteurs qui ont imaginé ou modifié la détermination de l'indice d'acétyle s'étaient heurtés à une difficulté qu'ils ne cherchèrent pas à résoudre. Ils pesaient un produit dont l'acétylation avait augmenté le poids; ils ne se sont jamais avisé qu'un raisonnement mathé-

J'ai fait, par cette méthode, un certain nombre de déterminations dont les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Noms des huiles	Indice de saponification σ	Indice de saponification σ'	Valeur de σ' — σ	Indice d'acétyle (définition de E. André)
Ricin (pharmaceutique)	180,0	341,3	161,3	172,8
Pépins de raisin N° 1	195,2	237,9	42,7	45,7
— N° 2	189,3	212,6	23,3	24,9
— N° 3	184,6	206,3	22,3	23,9
Lin (Plata)	182,6	197,6	15,0	16,0
Hévéa brasiliensis (du Brésil)	192,1	233,9	41,8	44,8
Hévéa brasiliensis (d'Indo-Chine)	189,1	213,6	24,5	26,2
Pignon d'Inde (huile de Pulghère)	178,6	204,8	26,0	27,8

NOTA. — Une de mes élèves, Mlle Th. François, a effectué sous ma direction la plus grande partie des dosages dont les résultats sont consignés dans le présent tableau.

Les mêmes essais ont été faits comparativement en préparant de l'huile acétylée et en opérant comme il a été indiqué dans mon précédent mémoire (1). Les concordances sont généralement bonnes, l'huile de ricin a donné 163,3, l'huile de pépins de raisin n° 2 23,2, l'huile d'hévéa d'Indo-Chine 25,2, ces chiffres devant être comparés à ceux de la colonne donnant la valeur σ' — σ du tableau ci-dessus. D'autres fois j'ai observé des écarts variant de 2 à 3 unités en plus ou en moins. Je n'insisterai pas sur la limite des erreurs que l'on peut commettre dans cette détermination, j'ai déjà fait une communication sur ce sujet au 3e Congrès de Chimie industrielle sur laquelle je compte revenir (2). Il y a, notamment, une cause d'erreur impossible à éviter, c'est ce que l'on pourrait appeler l'acétolyse; les acides gras sont partiellement chassés de leurs combinaisons avec la glycérine, c'est ainsi que la tristéarine, par exemple, donne un indice d'acétyle de 4 à 5 (3).

matique simple permettait d'arriver à connaitre le poids exact d'huile qu'il contenait et c'est évidemment pour cette raison qu'ils ont rapporté le titrage, d'une manière peu logique, à 1 gr. d'huile acétylée.

(1) *Bull. Soc. chim.*, *loc. cit.*

(2) *Chimie et Industrie*, numéro spécial du 3e Congrès de chimie industrielle, mai 1924, p. 502.

(3) L'acétolyse a été entrevue par V. Boulez. « The proceedings of the seventh International Congress of Applied Chemistry. » 1907, Section IV a_1 et démontrée par Willstætter et Madinaveitia. *Berichte d. d. Ch. G.*, t. 45, p. 2826, 1912.

Les chimistes qui ne sont pas spécialement versés dans l'étude des corps gras pourraient se demander quel est l'intérêt d'une détermination telle que l'indice d'acétyle. Si, en effet, on consulte les traités spéciaux, on y voit que les huiles, pour lesquelles cette détermination présente un intérêt, sont très peu nombreuses puisqu'on ne compte dans le groupe dit de l'huile de ricin, que deux représentants : l'huile de ricin et l'huile de pépins de raisins.

La vérité est tout autre. J'ai la certitude, au contraire, que le nombre des huiles dans lesquelles il existe des acides alcools est beaucoup plus grand. J'ai tenté de compléter cette liste vraiment trop courte et j'ai noté avec soin toutes les huiles pour lesquelles la détermination de l'indice d'acétyle a été faite. Elle ne l'a pas été souvent car elle passait, jusqu'ici, pour longue et délicate; malgré cela je n'ai pas retenu moins de 35 sortes différentes de corps gras qui paraissent contenir des acides à fonction alcool. On rencontre, parmi elles, deux huiles de grande production, l'huile de lin et l'huile de graines de soja qui ont un indice d'acétyle compris entre 15 et 20; on peut, d'autre part, grouper dans la même liste un certain nombre d'huiles fournies par des plantes appartenant à une même famille botanique : les Euphorbiacées fournissent le ricin, le croton, le pignon d'Inde et l'arbre à caoutchouc (Hévéa brasiliensis) (1), parmi les ampellidées, on trouve la vigne; Vitis vinifera dont les innombrables variétés donnent des huiles souvent très différentes les unes des autres, et dont l'indice d'acétyle varie de 23 à 144, une vigne sauvage américaine, Vitis riparia et la vigne vierge, Ampelopsis quinquefolium; parmi les rosacées, le cognassier et le prunier de Briançon.

Les méthodes de travail sont encore à créer pour étudier les huiles à indice d'acétyle de faible ou de moyenne valeur. Il était nécessaire, avant tout, d'instituer une méthode rapide et simple pour déterminer cette caractéristique qui permet de dépister les acides alcools là où ils sont. Il convient maintenant, de trouver un moyen pratique de séparer ces acides des autres acides gras, et d'apprendre à les séparer les uns des autres lorsqu'on se trouve en présence d'un mélange. Dans un travail dont j'ai consigné les premiers résultats dans de courtes Notes parues aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1), j'ai indiqué un procédé, assez laborieux à la vérité, qui m'a permis de retirer d'une huile de pépins de raisins, dont l'indice d'acétyle était de 49, un mélange d'acides alcools dont la condensation est certainement inférieure à celle de l'acide ricinoléique. Les essais que j'ai tentés pour débrouiller ce mélange n'ont pas encore donné de résultats satisfaisants.

Hôpital Beaujon.
Laboratoire du pharmacien-chef

(1) *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1296 et 1413; 1922, t. **175**, p. 107; 1923, t. **176**, p. 686 et 843.

N° 32. — Sur la question de la parenté chimique entre le pigment du sang et la chlorophylle; par **M. L. MARCHLEWSKI.**

(12.12.1924).

Il ne m'est pas possible d'être d'accord avec l'opinion émise récemment par M. L. Maquenne (1) sur l'importance biologique de la parenté chimique constatée entre le colorant du sang et la chlorophylle. M. Maquenne n'a cité que quelques preuves de cette parenté; pourtant je ne suppose pas qu'il ne les connaisse pas toutes, vu que dans la littérature française a paru, il y a peu de temps, un traité historique (2) sur ce problème. D'après M. Maquenne, les faits que la phylloporphyrine et l'hématoporphyrine ont une constitution analogue, que la phylloporphyrine peut être transformée en phyllohémine si ressemblante à l'hémine de Teichmann, ne sont que des concours de circonstances insignifiantes, d'autant plus que le noyau pyrrol est trop commun. Cependant cette fréquence n'est point du tout prouvée. C'est seulement dans ces derniers temps que M. N. Troeusegaard (3), cherchant des preuves de liaison génétique entre les protéines, le pigment du sang et la chlorophylle, a démontré dans ses travaux importants l'existence du noyau pyrrolique dans la molécule d'albumine.

L'opinion de M. Maquenne reflète les opinions qui régnaient jusqu'à ces derniers jours parmi les savants allemands. Ce n'est que récemment qu'ils ont aussi changé leur point de vue. Le plus remarquable de ces travaux est celui de MM. Hans Fischer et Hilger (4) qui, en examinant les coproporphyrine et uroporphyrine, ont constaté que la première apparaît dans le processus biologique de la levure. Ils en tirent la conclusion qu'il est possible que la levure forme un lien entre le monde végétal et le monde animal. Ils ont donc, en principe, accepté l'opinion que j'ai prononcée tant de fois. Il est impossible de décider aujourd'hui si c'est justement la coproporphyrine et non une autre porphyrine qui forme le point de départ de la différenciation des synthèses de la chlorophylle et du colorant du sang. Malgré le beau travail cité, selon mon avis, c'est la phylloporphyrine α, dont la molécule forme le squelette aussi facilement synthétisé par l'organisme végétal qu'animal. Je m'appuis ici principalement sur le fait que la constitution de ce corps est bien plus rapprochée de la mésoporphyrine que celle-ci de l'hématoporphyrine. Mais ce sont des détails moins importants.

Le fait est que l'hypothèse de mon illustre compatriote Nencki, pour laquelle j'ai tâché de donner autant de preuves que possible, devient de plus en plus probable.

(Cracovie. Laboratoire de chimie médicale, Université de Cracovie.)

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1924, p. 649.
(2) L. MARCHLEWSKI, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1922, t. **4**, p. 476.
(3) HOPPE-SEYLER'S, *Zeit. physiol. Ch.*, 1923, t. **127**, p. 137.
(4) HOPPE-SEYLER'S, *Zeit. physiol. Ch.*, 1924, t. **140**, p. 223.

LE CINQUANTENAIRE

DE LA THÉORIE DU CARBONE ASYMÉTRIQUE

Le 22 décembre 1921, la Société chimique de France, célébrant le cinquantième anniversaire de la Stéréochimie, glorifiait notre illustre collègue J. A. Le Bel, et la mémoire de J. H. Van't Hoff, les deux créateurs de la théorie du carbone asymétrique.

La cérémonie fut présidée par M. François Albert, ministre de l'Instruction publique, auprès de qui avaient pris place M. J. A. Le Bel et M. Painlevé, membre de l'Institut, président de la Chambre des Députés, entourés de nombreuses notabilités étrangères et françaises.

La plupart des pays adhérents à l'Union internationale de la chimie pure et appliquée s'étaient fait représenter :

La République Argentine, par M. A. Saubidet, Chancelier du Consulat d'Argentine à Paris, président du Bureau international de Chimie analytique.

La Belgique, par M. le professeur Wuyts.

L'Esthonie, par M. Schmidt, chargé d'affaires à la Légation d'Esthonie.

Les Etats-Unis, par M. le professeur Dean.

La Grande-Bretagne, par Sir William Pope, professeur à l'Université de Cambridge.

La Grèce, par M. le Dr Valtis.

La Norvège, par M. Bretteville.

Les Pays-Bas, par MM. E. Cohen, professeur à l'Université d'Utrecht, et A. Prins, vice-président du Octrooirad à la Haye.

Le Royaume des Serbes, Croates et Slovènes, par Son Excellence M. Tomitch.

La Suisse, par M. Paul Dutoit, professeur à l'Université de Lausanne.

Un certain nombre d'organismes étrangers avaient délégué des collègues français :

Le *Conseil national de Chimie italien* était représenté par M. Delépine ; la *Société Espagnole de Physique et de Chimie*, par M. Fourneau ; la *Fédération espagnole des Sociétés chimiques*, par M. Moureu ; l'*Association chimique danoise*, par M. Béhal ; la *Société chimique de Roumanie*, par M. Moureu ; la *Société chimique de Pologne*, par M. G. Urbain.

La *Société chimique de Tchécoslovaquie* avait envoyé un télégramme de félicitations, signé du professeur Votocek.

Parmi les notabilités françaises : M. Haller, membre de l'Institut, représentant l'Académie des Sciences ; M. Radais, doyen de

la Faculté de Pharmacie; M. le duc de **Broglie**, membre de l'Institut, président de la Société de Chimie-physique; M. **Dior**, président de la Société de Chimie industrielle; M. le sénateur **Pottevin**, président de la Société des experts-chimistes; M. **Lindet**, membre de l'Institut, ancien président de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie.

Discours de M. Ch. MOUREU, Membre de l'Institut, Président de la Société Chimique de France.

Monsieur le Ministre,
Monsieur le Ministre plénipotentiaire des Pays-Bas,
Monsieur le Président de la Chambre des Députés,
Messieurs les Délégués des Sociétés scientifiques,
Messieurs,

« Lorsque dans la formule de constitution d'une molécule on peut mettre en évidence un atome de carbone dont les quatre forces attractives sont satisfaites par quatre atomes ou radicaux monovalents différents, cette molécule doit faire tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée. S'il arrive que l'expérience ne vérifie pas les prévisions, cela tient à ce que chaque molécule de la substance considérée est accompagnée de son inverse optique, qui doit pouvoir en être séparé par dédoublement du mélange. Dans de semblables molécules, l'atome de carbone occupe le centre d'un tétraèdre imaginaire, aux quatre sommets duquel les quatre atomes ou radicaux sont placés de telle sorte que la configuration de chaque isomère n'est pas superposable à celle de l'autre. »

C'est à peu près en ces termes que se pourrait résumer la théorie du « carbone asymétrique », qu'en 1874 émirent, à quelques semaines d'intervalle et indépendamment l'un de l'autre, deux savants, le hollandais Jacob-Henri Van't Hoff et le français Joseph-Achille Le Bel. Conception hardie, qui s'attaquait à la structure intime de la matière avec une pénétration jusqu'alors sans pareille, et qui, en dépit de son caractère purement spéculatif, a eu des effets considérables pour le développement des sciences physico-chimiques. Tous les chimistes la tiennent pour une de leurs acquisitions essentielles, et il n'est pas contestable que nous commémorons aujourd'hui une date importante de l'histoire du progrès scientifique.

La théorie de Le Bel et Van't Hoff venait à son heure. Un quart de siècle auparavant, Pasteur, dans ses célèbres recherches sur la dissymétrie moléculaire, dont on sait qu'elles furent le point de départ de l'œuvre biologique qui devait faire de lui le plus grand bienfaiteur de l'Humanité, avait affirmé, par une géniale intuition, que si deux molécules sont inverses optiques, elles doivent être, telles la main droite et la main gauche, constituées semblablement, mais non superposables l'une à l'autre, ou, si l'on veut, superposables chacune à l'image de l'autre dans un miroir. Ces vues, si précoces, impliquaient, pour la structure de la molécule, une rigidité qui permettait de parler de la position de

ses atomes dans l'espace à l'égal de la composition élémentaire. C'était un éclair dans la nue. Il devançait de loin la théorie qui provoquerait le pas décisif. La notion fondamentale de valence, qui était en germe dans la succession des travaux de Gay-Lussac, Avogadro et Ampère, de Dumas, de Laurent et Gerhardt, de Williamson, établissant l'égalité des volumes moléculaires de tous les corps gazeux, la loi des substitutions et la « théorie des types », ne devait eu être nettement dégagée que par les études de Frankland, Couper et Kékulé, bientôt grandement développées par celles de Wurtz et de ses disciples. Dès ce moment, la doctrine atomique, avec son mode de représentation si simple et si séduisant de la constitution des molécules par la saturation réciproque des valences, devenait un instrument de travail incomparable. Ce fut le mérite de Le Bel et de Van't Hoff d'en tirer un parti inattendu, par l'hypothèse du carbone asymétrique, pour éclairer le mystère de la dissymétrie moléculaire.

En ces temps héroïques d'une lutte sans trêve pour la propagation et la défense des nouvelles doctrines, où d'ailleurs une discussion passionnée fut si fructueuse pour la Science, il y avait là, dans ce coup d'audace de l'esprit créateur, une évolution de la théorie atomique qui était presque une révolution. La plupart des chimistes de la vieille école se montraient, en effet, fort éloignés de convenir qu'une molécule organique pût être ainsi une véritable construction architecturale. Mais la théorie du carbone asymétrique se montra dès le début si précieuse pour interpréter ou prévoir quantité de faits, qu'elle eut bientôt conquis droit de cité dans tous les milieux scientifiques. Dans les ténèbres venait d'apparaître la lumière d'un phare puissant.

Après une multitude de travaux, qui ont édifié toute une discipline nouvelle, la Chimie dans l'espace ou Stéréochimie, il est aujourd'hui démontré que la présence d'un atome de carbone asymétrique dans une molécule, pour n'envisager que le cas le plus simple, entraîne réellement et toujours la possibilité de deux inverses optiques. L'importance de cette règle se trouve encore accrue du fait que l'on a réussi à prouver que d'autres éléments polyvalents, comme l'azote, le soufre, le silicium, l'étain, pouvaient jouer dans les molécules un rôle analogue à celui du carbone.

Et qu'importe que les études stéréochimiques des vingt dernières années aient montré que la théorie des atomes asymétriques, si commode pour une orientation rapide du chimiste, ne représente, comme l'avaient du reste indiqué Le Bel et Van't Hoff, qu'une partie de la vérité, et que l'atome asymétrique ne corresponde qu'à un cas tout spécial, d'un intérêt majeur, certes, des conditions générales de la dissymétrie moléculaire? Qu'importe aussi que la dissymétrie moléculaire elle-même ne soit probablement qu'une grossière extériorisation d'une configuration, dissymétrique dans son ensemble, de certains constituants atomiques (électrons), à la présence desquels serait liée l'activité optique de la molécule? La valeur d'une hypothèse se juge à sa fécondité, et l'hypothèse de Le Bel et Van't Hoff a été vraiment féconde, par toutes les recherches dont elle a été le ferment dans les laboratoires du monde

entier et par toutes les substances, en dehors d'elle insoupçonnées, qu'elle a fait surgir du néant, et non seulement en Chimie organique, mais aussi en Chimie minérale, où elle a fait une brillante incursion.

Ce sont là, en vérité, des résultats magnifiques. Ils eussent déjà suffi à rendre illustres les noms de Le Bel et Van't Hoff. Mais la Chimie doit à la Stéréochimie un bienfait peut-être moins apparent, et cependant plus important encore. En poussant dans ses extrêmes conséquences la couception de la structure moléculaire basée sur la valence des atomes et eu la soumettant à l'épreuve de la plus large expérimentation, la Stéréochimie a donné pleine confiance aux chimistes dans la valeur objective des schémas par lesquels ils prétendaient représenter l'enchaînement des atomes dans les molécules. Sans cette confiance, l'emploi des formules de constitution se fût difficilement généralisé, et, sans ces formules, on peut affirmer qu'il eût été vain de vouloir atteindre tant de matières de toutes sortes dont les applications n'ont cessé, depuis un demi-siècle, d'enrichir la Science et d'améliorer la condition humaine.

Mais laissons notre esprit, toujours avide de connaître, se fixer sur un tout autre aspect de la Science. Envisageons les rapports de la Stéréochimie avec la Vie, avec la synthèse des substances particulières à l'organisme. Du coup, nous nous trouvons aux prises avec la plus grande de toutes les questions de philosophie naturelle : la relation qui existe entre la matière vivante et la matière inanimée.

Les plantes et les animaux fabriquent une infinité de substances douées du pouvoir rotatoire. Or, nos méthodes synthétiques ordinaires, où sont mis en œuvre, eu dehors de toute action vitale, des réactifs d'origine exclusivement minérale, aboutissent, non pas directement à des corps actifs sur la lumière polarisée, mais à des mélanges des deux inverses optiques en proportions égales, donc inactifs, qu'il faut ensuite dédoubler. Pasteur pensait que ce caractère constituait peut-être « la seule ligne de démarcation bien tranchée » que l'on pût placer « entre la chimie de la nature morte et la chimie de la nature vivante ». Mais des recherches ultérieures ont établi que, si le processus synthétique se développe dans un milieu déjà doué lui-même de pouvoir rotatoire, donc dissymétrique, comme c'est le cas dans les organismes, on peut produire directement des composés actifs. Il y a là un renseignement du plus haut intérêt sur le mécanisme possible de la synthèse dissymétrique chez les êtres vivants, en même temps qu'une indication sur la voie à suivre pour réaliser au laboratoire la synthèse dissymétrique totale, sans intervention de réactifs doués eux-mêmes de pouvoir rotatoire Hâtons-nous d'ajouter que la Stéréochimie a permis de fixer les formules exactes des molécules dissymétriques d'un grand nombre de composés d'origine vitale et, par là, de reproduire artificiellement ces substances avec tous les caractères qu'elles possèdent chez l'être vivant, y compris le pouvoir rotatoire, au signe duquel on sait que sont souvent liées les propriétés biologiques Ainsi la Synthèse, inaugurée par Wœhler et constituée par Ber-

thelot, a franchi, grâce à la Stéréochimie, une des grandes étapes de son développement.

Toutefois, on ne peut se défendre ici de quelques curieuses réflexions. L'origine de la vie fut probablement conditionnée par la préexistence de certaines substances optiquement actives. Celles-ci furent utilisées par la première cellule, et elles durent dès lors imposer, en quelque sorte, leur hérédité, en déterminant la direction des synthèses unilatérales pour tous les temps à venir. Comment, tout d'abord, ces substances optiquement actives ont-elles pu prendre naissance? On peut penser qu'elles furent créées sous l'action de forces dissymétriques, dont la nature nous échappe encore. A la vérité, les différentes tentatives qu'on a déjà faites pour produire, à l'aide de forces dissymétriques, une substance active, exclusivement ou simplement eu plus grande proportion que son inverse, ont complètement échoué. Mais le but ne paraît pas hors de notre portée. Une semblable découverte résoudra une grande énigme de la Nature.

Voici encore un autre point, non moins suggestif. Si les premières substances actives avaient été leurs inverses optiques, quel monde vivant en serait issu? Fatalement l'image dans un miroir de notre monde actuel. Faut-il même se demander, comme le faisait naguère devant notre Société un brillant conférencier, qui dissimulait mal sous l'humour de ses expressions la profonde philosophie de ses pensées, faut-il se demander si quelque part, dans l'espace infini, il n'existe pas un monde identique au nôtre, à cette différence près qu'il en serait l'image dans un miroir? Ainsi se trouverait réalisée, par la coexistence de deux systèmes inverses, la symétrie géuérale de l'Univers.

Dans un champ plus restreint, Pasteur se demandait quels effets résulteraient d'une inversion soudaine de toutes les synthèses dans les plantes et les animaux. S'il est évident qu'une telle transformation du monde vivant dépasse notre pouvoir, peut-être des inversions partielles ne seront-elles pas toujours inaccessibles à notre expérimentation. Et qui pourrait alors prédire, pour la Biologie générale et pour les applications pratiques, les conséquences des découvertes effectuées dans une direction aussi profondément nouvelle!

Si, comme on le voit, la Stéréochimie a dévoilé à la Chimie et aux études sur la Vie de vastes horizons, non moins heureuse est l'influence qu'elle a eue sur la marche générale de la Science, en ouvrant une voie que devait dans la suite rencontrer et élargir considérablement celle des plus merveilleux progrès de la Physique moderne. On peut dire que, de nos jours, presque toutes les recherches des physiciens sont basées sur la discontinuité de la matière et se déroulent dans le domaine de l'atomisme. Or, si l'idée première des atomes remonte aux philosophes grecs; si, au début du XIX[e] siècle, Dalton, après les travaux de Lavoisier, qui fonda la Chimie sur la notion d'élément, après ceux de Richter et les siens propres, put parler, d'une manière pleinement objective, des atomes constitutifs des différentes substances; si, plus tard, l'hy-

pothèse atomique, solidement constituée, connut des succès éclatants, c'est un fait bien présent à l'esprit des chimistes de ma génération que cette belle théorie trouva longtemps peu de crédit auprès de nombreux physiciens, les phycisiens « énergétistes », et aussi, on ne le regrettera jamais assez, auprès de quelques chimistes, et non des moins illustres. Il y eut des railleries et des sarcasmes. Et on les vit redoubler, comme il fallait s'y attendre, dès l'entrée en scène de la Stéréochimie, où l'on prétendait non plus seulement à accéder à la connaissance des molécules, mais même à fixer les positions respectives de leurs constituants dans l'espace. A quoi les atomistes, dans l'enthousiasme de leur foi raffermie, répondaient en accumulant les découvertes. N'était-il pas dès lors naturel, de leur part, de penser qu'une théorie aussi féconde devait être plus qu'une simple vue de l'esprit et correspondre à quelque chose de réel? Et cependant, oh! sagesse des sagesses! ils disaient : « tout se passe comme si... » C'est que les hommes adonnés aux recherches expérimentales sont difficiles en matière de preuves scientifiques. De leur côté, les énergétistes, trop enclins à ne vouloir utiliser que les grands principes de la Thermodynamique, se refusaient, et avec quel dédain, à croire à l'existence de ces atomes qu'on ne pouvait, même grossièrement, ni dénombrer ni mesurer, et qui peut-être échapperaient toujours à notre étreinte. Et il n'y a pas plus de trente années qu'un physicochimiste notoire publiait un article retentissant sur « la déroute de l'atomisme ».

Le temps a marché, et le même prophète pourrait aujourd'hui écrire une non moins retentissante étude sur « le triomphe de l'atomisme ».

Il était dans la destinée de cette doctrine d'origine chimique qu'un magnifique regain de vitalité et de force lui viendrait des recherches effectuées surtout dans des laboratoires de Physique. C'est une joie pour nous que les physiciens, il serait trop long de rappeler à la suite de quelles circonstances, aient expérimentalement prouvé la réalité des atomes, qu'ils nous les montrent, qu'ils les comptent, qu'ils les pèsent, qu'ils en déterminent les dimensions, les distances qui les séparent, les mouvements. Et comment n'éprouverions-nous pas une véritable fierté lorsque, scrutant directement l'intimité des agrégats matériels, que nous savons éclairer aujourd'hui par des radiations subtiles, nous vérifions la configuration tétraédrique de notre atome de carbone, et constatons que les molécules organiques sont construites selon les propres règles de la Stéréochimie!

Mais voici un champ entièrement nouveau. Etudiant la structure atomique, comme les chimistes ont étudié la structure moléculaire, voici les physiciens qui, à leur tour, se mettent à disséquer l'atome en constituants électrisés, positifs et négatifs, protons et électrons. A ces sortes d'atomes d'électricité ils assignent, dans l'édifice commun, des positions, des trajectoires, et même des fonctions. C'est la dynamique interne de l'atome, c'est la Stéréochimie de l'atome.

Il n'y a pas jusqu'au monde immatériel où l'atomisme n'ait pénétré. Et il est déjà classique d'assimiler les quanta à des atomes d'énergie.

Me sera-t-il permis de rappeler encore, en terminant, une circonstance, capitale elle aussi, où les physiciens ont rejoint les chimistes? C'est en 1869 que Mendeleeff énonça la fameuse loi d'après laquelle les propriétés chimiques et un grand nombre de propriétés physiques des corps simples sont des fonctions périodiques de leurs poids atomiques. Reposant sur d'innombrables déterminations strictement chimiques, cette vaste synthèse était une sorte de charte embrassant virtuellement, dans une vue large des choses, les doctrines et les faits de la Chimie. Grande a été la satisfaction des chimistes en voyant récemment les physiciens confirmer d'une façon absolue, et par des méthodes radicalement différentes, l'exactitude de la loi de Mendeleeff, qu'ils ont d'ailleurs très heureusement complétée et rajeunie par la notion de numéro atomique et celle d'isotopie, et à laquelle ils ont même pu fixer des limites.

Ainsi progresse la Science, œuvre essentiellement collective, où rien n'est nécessaire comme la controverse, où rien n'est fertile comme la bataille des idées, où rien ne suscite la découverte comme la découverte, où tout est près de tout, où tout se tient. Nous devons désormais chercher dans l'atome et ses constituants les causes profondes de tous les phénomènes naturels. L'atomisme n'est qu'à son aurore : un avenir indéfini s'offre à lui. Et l'Histoire n'oubliera pas l'impulsion vigoureuse que la Science reçut de la Stéréochimie.

Très cher Collègue et Ami,

Les chimistes français s'inclinent devant leur glorieux doyen. Autant et plus qu'au premier jour, après un demi-siècle, la publication de votre géniale théorie fait l'orgueil de notre *Bulletin de la Société chimique*, que d'ailleurs votre nom, souvent encore, vient rehausser de son prestige. Votre renommée est depuis longtemps universelle. Et cependant, plus heureux que nos confrères hollandais, qui ressentent toujours douloureusement la perte prématurée de leur grand compatriote Van' t'Hoff, nous avons le bonheur de vous voir en pleine santé, en pleine force intellectuelle, et scrutant encore la Nature avec toute la foi et toute la verve de votre jeunesse! A notre joie se mêle un sentiment de fière gratitude quand nous voyons tant de savants illustres venus se joindre à nous, de tous les points du globe, pour vous offrir, en présence des plus hauts représentants de nos Pouvoirs Publics, un hommage de respect, d'affectueuse reconnaissance et d'admiration.

Puissiez-vous longtemps encore, comme tout nous le fait espérer, jouir du succès de votre œuvre en poursuivant votre labeur!

Discours de M. E. COHEN, Professeur à l'Université d'Utrecht.

Cher Maître,

Les chimistes hollandais m'ont conféré l'important privilège de les représenter aujourd'hui et de vous apporter leur hommage.

Il y a un demi siècle que vous avez rencontré au laboratoire de

votre maître, Adolphe Wurtz, un camarade, dont vous m'avez témoigné vous même : « Il était si tranquille qu'on ne faisait pas grande attention à lui ».

Ce camarade, qui a été depuis mon maître et ami, s'occupait à cette époque du même problème que vous, mais vous ne vous en êtes pas entretenus. Cependant quelques mois après, en faisant savoir au monde scientifique les résultats de vos méditations, vous n'avez pas seulement fait naître une science toute nouvelle : la stéréochimie, mais en même temps vous avez posé par elle la première pierre de votre gloire.

Comme il m'a été donné de peindre la vie de Van't Hoff, qui, hélas, nous a été enlevé prématurément, plus qu'un autre j'ai eu la bonne fortune de pénétrer dans la vôtre. Non seulement elle nous représente celle d'un homme qui a rendu à l'humanité des services connus dans le monde entier, mais encore celle d'un noble caractère. Que de causes pour faire naître des rivalités mesquines entre deux jeunes gens qui au même instant font connaître au monde la même grande pensée ! En vain on les cherchera dans les mémoires qui nous décrivent la naissance, l'essor de vos théories ; dans la correspondance avec votre camarade d'autrefois, tout respire une cordiale sympathie pour le savant qui a travaillé dans le même champ que vous, exemple sublime pour les générations qui viendront après nous.

Au début on vous a combattu ; cependant les coups dirigés contre vous, ce sont des caresses quand on les compare à ceux dont votre collègue a été la victime.

Comme les pages romantiques de la stéréochimie qui y portent ont été oubliées, probablement, dans ce milieu après un si long intervalle de temps, vous me permettrez de vous les rappeler dans cette heure glorieuse.

Voici la traduction en français des paroles de M. Kolbe, le célèbre chimiste de Leipzig, publiées quelque temps après la naissance de la stéréochimie :

« Dans un mémoire sous le même titre (Signes du Temps), j'ai désigné comme une des causes de la marche rétrogressive de la chimie en Allemagne, qu'on constate à présent, le manque d'éducation générale et en même temps d'éducation chimique solide dont souffrent la plupart de nos professeurs d'Université.

En conséquence, la mauvaise herbe d'une philosophie naturelle se présentant comme scientifique et spirituelle, mais qui en réalité est triviale et insipide, croît toujours. Tandis qu'on la croyait écartée depuis 50 ans, grâce aux sciences exactes, des hommes pseudo-scientifiques, après l'avoir tirée du fond du grenier où l'on retrouve les aberrations de l'esprit humain, ont essayé de l'introduire dans la bonne société où elle n'est point à sa place, après l'avoir parée d'habits modernes et fardée comme une cocotte.

Si quelqu'un pense que ce souci soit exagéré, qu'il relise, s'il le peut, la brochure « La Chimie dans l'Espace », de M. Van't Hoff qui vient de paraître, brochure regorgeant de jeux de fantaisie.

Sans doute, je la passerais sous silence comme beaucoup d'autres,

si un chimiste célèbre ne l'eût pris sous sa protection, la recommandant chaleureusement comme travail de grand mérite.

Un certain M. VAN'T HOFF, fonctionnaire à l'École vétérinaire d'Utrecht, ne semble pas prendre goût à l'étude exacte de la chimie. Il a préféré de monter le Pégase (pris évidemment des étables de l'École vétérinaire) et de proclamer dans sa « Chimie dans l'Espace » de quelle façon l'arrangement des atomes dans l'Univers s'est présenté à lui au sommet du Parnasse chimique sur lequel il avait grimpé dans son vol audacieux.

Il m'est impossible de critiquer à fond, même partiellement, ce mémoire, parce que ce jeu de fantaisie manque absolument de fond; il est tout à fait incompréhensible pour tout savant sensé.

Il est caractéristique pour nos temps, absolument exempts de critique, qu'un chimiste inconnu et encore d'une école vétérinaire, essaie de porter son jugement sur les problèmes les plus élevés de la chimie, en particulier sur l'arrangement des atomes, problème qui probablement ne trouvera jamais sa solution. De plus, il essaie de le résoudre avec une audace qui doit ébahir tout véritable homme de science.

C'est un des signes de nos temps que les chimistes modernes se croient obligés et capables de donner des explications de tout et quand l'expérience acquise est insuffisante, ils se jettent sur les interprétations surnaturelles ».

Une opinion semblable se retrouve chez ALBRECHT RAU dans ses « Théories de la Chimie moderne » (1882). Après avoir cité les paroles de KOLBE, il s'exprime dans les termes que voici : « C'est de cette façon que Kolbe résuma, il y a 11 ans, sa manière de voir. Depuis, la confusion est devenue de plus en plus épouvantable en atteignant sa culmination dans les théories de LE BEL et VAN'T HOFF, dont je suis tellement dégoûté, que je refuse de les discuter ».

Les compatriotes de KOLBE et de RAU, le monde scientifique entier, heureusement, n'en ont tenu aucun compte : l'Académie française y a répondu en vous couronnant du prix JECKER, la Société Royale de Londres en vous décernant la médaille DAVY.

Et, depuis, la stéréochimie s'est développée continuellement, nous montrant le sentier dans le mystère de la structure moléculaire.

En m'énumérant les problèmes scientifiques qui vous fascinent à présent, vous m'avez écrit, cher maître : « Vous pouvez penser qu'à côté de choses de ce genre, la chimie me semble fade et ennuyeuse, mais il ne faut pas le répéter aux chimistes ! »

Si, cependant, j'ose le répéter aux chimistes aujourd'hui, c'est parce que nous autres nous sommes encore toujours enthousiasmés de la doctrine que nous vous devons et qui a prouvé de la façon la plus évidente la vérité des paroles de votre immortel compatriote Louis PASTEUR : « Le propre des théories vraies est la fécondité ! »

Cher maître, il y a quelque temps que vous avez confié à la femme d'un de vos amis que vous aviez soixante-dix-sept printemps.

Veuillez me croire, quand je vous assure que c'est le vœu ardent de tous ceux qui vous aiment, qu'après ces printemps, nombre d'étés vous soient accordés !

Dircours de Sir W. POPE, Professeur à l'Université de Cambridge.

Monsieur le Président, Mesdames et Messieurs,

La découverte dont nous célébrons aujourd'hui le cinquantenaire a exercé plus d'effet sur le progrès de la chimie organique qu'aucune autre faite pendant la vie de chacun de nous ici présent. Il est bien difficile de se faire un tableau juste du développement vraiment révolutionnaire de la chimie qui a suivi l'énonciation de la doctrine du carbone dissymétrique par Le Bel et Van't Hoff il y a cinquante ans. Pour bien reconnaître les changements de point de vue qui en ont résulté, il faut puiser dans les vieux journaux chimiques et se renseigner sur la méfiance et même le ridicule qu'ont excité les premiers travaux géniaux des fondateurs de la stéréochimie. Un prophète n'a pas d'honneur dans son pays, et le savant, saisi d'une inspiration divine, se trouve souvent en désaccord avec ceux de ses collègues qui ne peuvent pas s'accoutumer à une nouvelle vue brillante et féconde, n'importe jusqu'à quel point cette nouvelle idée soit simple et logique. Il semblerait que les maîtres de la chimie organique d'il y a cinquante ans regardaient avec une certaine méfiance les formules constitutionnelles qu'ils avaient si savamment développées; ils avaient l'habitude d'envigager leur système de constitution moléculaire comme une espèce de trame sur laquelle on pouvait monter les faits expérimentaux ou enfin comme une sorte d'aide-mémoire, plutôt que comme une interprétation valide d'une vérité physique. On s'est révolté contre l'idée que la formule moléculaire peut être démontée de la feuille sur laquelle elle se trouve écrite et qu'elle se laisse transformer en modèle solide qui expose avec une fidélité étonnante l'arrangement actuel dans l'espace des atomes composants de la molécule chimique.

A nous aujourd'hui a été réservé l'honneur signalé de pouvoir offrir au doyen de la chimie française nos félicitations sincères sur la belle réussite de ce travail de génie qu'il a exécuté il y a cinquante ans. De la modeste semence qu'il a déposée a jailli un arbre robuste duquel on a cueilli des fruits superbes. Aujourd'hui, la stéréochimie ne se borne pas aux composés à carbone dissymétrique ; nous avons une stéréochimie de l'azote, du soufre, du sélénium, de l'étain, des sels complexes des métaux comme le fer, le cobalt et le platine, et des composés à anneaux. La stéréochimie a débordé de ses rivages primitifs ; elle domine toute la chimie, tant organique que minérale, et apprête à notre science du vingtième siècle une solidarité, une réalité et une certitude bien plus fortes de tout ce que M. Le Bel aurait pu prévoir en 1874.

Je n'ai pas besoin aujourd'hui de vous décrire les origines de la stéréochimie ; un maître a entrepris cette tâche. M. Cohen a prononcé à Amsterdam, il n'y a que quelques semaines, un discours dont il vient de nous présenter un résumé et qui survivra comme un document historique pour témoigner du rôle qu'ont joué son illustre compatriote, Van't Hoff, et ce grand français, Le Bel, comme pion-

niers dans ce nouveau champ de la chimie. Je n'ai pas besoin non plus de traiter du développement de la stéréochimie et de la façon dont elle est devenue la pierre fondamentale de l'édifice chimique. Un conférencier expérimenté va nous exposer les étapes qui ont succédé aux premiers travaux des immortels Biot et Pasteur, qui ont culminé dans les mémoires de Le Bel et Van't Hoff, et qui ont été complétées par tant d'études expérimentales dans ces dernières années. La thèse dont s'est chargé M. Delépine, celle de l'infiltration lente mais complète de la chimie par les conceptions stériques imaginées par Le Bel et Vant' Hoff, est une des plus intéressantes qu'un chimiste puisse traiter; elle nous laisse voir comment une idée qui contient en germe tout un système nouveau peut s'épanouir et devenir enfin la base de toute une science spécialisée.

Cependant, je dois vous rappeler que nous saluons en M. Le Bel, non seulement le fondateur génial d'une grande section de la Chimie moderne, mais aussi un penseur infatigable. Il ne s'est pas contenté de rendre des services magistraux à la science pratique, mais il s'intéresse toujours aux aspects philosophiques et abstraits de la science en général. En M. Le Bel on reconnaît une contradiction vivante du vieux regret « si jeunesse savait, si vieillesse pouvait ». Dans la fleur de sa jeunesse il nous donna la doctrine du carbone dissymétrique, le fruit d'un grand savoir; dans son âge mûr il exerce toujours une activité de pensée et une vivacité d'intérêt qui excitent en même temps l'admiration et le désespoir de ses cadets.

La Chemical Society m'a confié le devoir honorable de la représenter à la cérémonie d'aujourd'hui et de présenter à la Société chimique de France une adresse qui témoigne des sentiments d'estime et même de vénération que chaque chimiste anglais éprouve pour son illustre collègue français. M. Le Bel est depuis longtemps membre d'honneur de la Chemical Society et également de la Royal Society of London, qui lui a décerné la médaille Davy en 1893. La chimie anglaise n'a pas d'autre honneur disponible qu'elle puisse ajouter à ces marques de sa haute estime et de sa sympathique admiration pour les talents et les travaux d'un illustre savant français.

Discours de M. HALLER, Membre de l'Institut.

Mon cher Le Bel,

Il y a un an, le monde entier glorifiait le nom de Pasteur, dont la grande œuvre comprend à ses débuts l'étude magistrale de la corrélation de la dissymétrie des cristaux avec le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions.

Il appartenait à la *Société chimique de France*, à laquelle vous avez donné la primeur de votre célèbre mémoire *sur la relation entre les formules atomiques et le pouvoir rotatoire en dissolution*, de commémorer aujourd'hui le cinquantenaire de cette publication dans son *Bulletin*.

Vous y posez le principe de la dépendance étroite du pouvoir

rotatoire avec la dissymétrie de la molécule chimique. A peu près en même temps que Vant'Hoff, votre émule au laboratoire de Wurtz, vous instituez d'emblée et sans passer par l'étape hypothèse, la théorie du carbone assymétrique. Vous l'étayez par de nombreux exemples choisis parmi les molécules les plus diverses. Vous construisez de toutes pièces une série de corps dont l'architecture comprend un carbone assymétrique, c'est-à-dire un atome dont les valences sont satisfaites par 4 éléments ou radicaux différents. Inactives au moment où elles prennent naissance, vous les dédoublez suivant l'une des méthodes instituées par le génie de Pasteur. Aucune ne résiste et n'a résisté depuis à cette épreuve.

Le postulat suivant lequel les *corps qui possèdent un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques sont optiquement actifs*, n'a jamais été infirmé depuis que vous l'avez formulé. Si la réciproque a été récemment controuvée, la loi telle que vous l'avez formulée garde encore aujourd'hui toute sa rigueur. Elle a servi et continuera à servir de guide à de nombreuses générations de chercheurs. Comme l'a déclaré le savant auteur de la synthèse des sucres, elle lui a permis de dénouer l'écheveau si embrouillé des nombreux isomères de cette importante classe de composés. Ce témoignage a sa valeur. Elle a même donné satisfaction à certains esprits utilitaires qui n'admettent comme valables et dignes d'attention que des études qui aboutissent à des conséquences pratiques. Ne sait-on pas aujourd'hui que, dans le domaine de la thérapeutique, il n'est pas indifférent d'employer la variété droite, gauche ou racémique d'un médicament qui possède la dissymétrie moléculaire !

La chimie dans l'espace, devenue *stéréoisomérie* sous la plume de Victor Meyer, n'est pas une simple entité, mais une discipline féconde qui a fait ses preuves. Depuis un demi-siècle, il n'y a pas un chimiste digne de ce nom, je dirai même qu'il n'est pas un homme de science à l'esprit cultivé qui ignore les noms de Le Bel et Vant'Hoff, indissolublement liés dans l'histoire de nos connaissances sur la stéréoisomérie.

Vous n'êtes pas l'homme d'une seule idée. Sans parler de vos recherches sur l'azote asymétrique, qui constituent une heureuse extension de celles sur le carbone, votre carrière scientifique est sillonnée d'études nombreuses, toutes marquées du sceau d'une incontestable originalité.

Elle atteste que les chemins battus ne sont pas de votre goût et ne présentent aucun charme pour votre curiosité. L'objet restreint de cette solennité me contraint à ne pas m'étendre sur les autres sujets de votre activité et à me limiter à la chimie dans l'espace.

Votre œuvre, dans ce domaine, vous a valu les suffrages, non seulement de tous vos pairs, mais encore des Sociétés savantes les mieux assises. Dès 1881, l'Académie des Sciences vous attribua le prix Jecker, la plus haute récompense dont elle disposait alors, en faveur des découvertes en Chimie organique.

Douze ans après, la Société Royale de Londres vous décerna, en même temps qu'à Vant'Hoff, sa grande médaille Humphrey Davy, et vous élut en 1913, comme Membre étranger.

Il n'a pas dépendu de vos admirateurs qu'on vous rendit le même hommage au sein de notre Compagnie. Par un phénomène psychologique inexplicable, les collectivités les mieux intentionnées restent parfois sourdes aux arguments les plus convaincants, alors qu'elles manifestent dans d'autres circonstances, des enthousiasmes souvent irréfléchis.

Votre œuvre n'en reste pas moins un honneur pour la scieuce de notre pays et une gloire qui se suffit à elle-même.

L'Académie des Sciences, dans sa haute justice, a tenu à ne pas rester étrangère à cette cérémonie. Par un vote unanime, elle vous a décerné sa grande médaille d'or, à l'effigie de Lavoisier, en reconnaissance de vos grands mérites.

Mon cher ami, c'est pour moi un grand honneur et une douce satisfaction de vous la remettre en sou nom.

A. HALLER.

Discours de M. J. A. LE BEL.

Nous voici au cinquantenaire de la stéréochimie, dont le principe généralement adopté consiste à supposer que les molécules chimiques sont des systèmes à équilibre stable et que les positions relatives des atomes ou radicaux unis à un atome polyvalent restent les mêmes.

Deux personnes seulement ont combattu cette doctrine : Berthelot en 1874, à la suite de mou mémoire, publia que la dissymétrie résulte non pas de la position des radicaux unis au carbone, mais de l'orientation de leurs mouvements ou de leurs trajectoires. Cette théorie est correcte géométriquement parlant, mais on ne comprend guère que des atomes qui forment un chaos puissent avoir des mouvements orientés d'une façon permanente. D'un autre côté Wyrouboff, partant de l'idée juste que la dissymétrie du quartz cristallisé tient au dispositif du réseau, supposait que ce dispositif de la molécule cristalline pouvait persister dans les solutions et même dans les vapeurs; je ne m'arrêterai pas à discuter ces hypothèses.

Quant à la cause de la fixité des atomes unis au carbone, van't Hoff et son école l'attribuent à l'existence de quatre pôles d'attraction situés sur cet atome, Or, à cette époque déjà les physiciens étaient arrivés à considérer les atomes comme des tourbillons analogues aux anneaux que certains fumeurs réussissent à faire avec la fumée de tabac; cette idée est développée par Würtz dans l'article *Atome* de son Dictionnaire de chimie; or, dans un pareil système, on voit bien deux régions situées sur l'axe du tore, l'une du côté où le tourbillon est rentrant, l'autre à l'opposé du côté où il sort, qui sont des régions polaires capables d'exercer une attraction sur les radicaux, mais on n'en conçoit pas plus, l'équateur du tore étant un cercle dont aucun point ne se distingue de l'autre.

Néanmois van't Hoff avait fait une théorie très intéressante de l'éthylène qui paraissait justifier l'existence des quatre pôles : les

deux carbones étant figurés par deux tétraèdres, deux de leurs pôles seraient unis par l'attraction polaire, ce qui stabilise la molécule, et les quatre hydrogènes forment dès lors un rectangle rigide, ce qui explique l'isomérie fumarique et maléique et certains autres faits. Par contre, les quatre pôles sont en contradiction absolue avec les résultats dérivés de la théorie de l'hexagone de Kékulé, dans lesquels les deux corps ortho-1.2 et 1.6 sont identiques tandis que d'après van't Hoff le corps 1.2 où il y a double liaison entre les carbones doit différer du corps 1.6 où la liaison est simple. Malgré cette contradiction une grande partie du public adopta le tétraèdre.

Néanmoins dès 1890 (*Bull.* (3), t. **3**, p. 788) j'ai réagi contre cet engouement en montrant que d'un côté l'attraction du carbone, de l'autre les répulsions que les radicaux doivent exercer les uns sur les autres, s'ils sont assez grands, suffisent pour les maintenir à leurs places et qu'ils peuvent se caler réciproquement. Il résulte de là qu'il doit y avoir dans les corps dérivés du carbone et de l'azote des corps où la stabilité interne n'existe plus, et en effet non seulement tous les corps actifs se racémisent à chaud mais la bromhydrine malique perd son pouvoir rotatoire à l'ambiante. Dans les dérivés du chlorure ammonique la distinction est encore plus nette, car tous ceux où il reste un atome d'hydrogène sont indédoublables, or, la théorie indiquait qu'en donnant aux radicaux un volume suffisant on devait arriver à des corps dont la stabilité interne serait suffisante pour qu'on puisse opérer le dédoublement, et j'ai réussi à créer le premier dérivé actif du chlorure ammonique. Depuis M. Pope en a fait un très grand nombre.

On peut arriver à faire une théorie de l'éthylène et de la benzine en admettant que les tores des atomes de carbone ont leurs équateurs tangents ce qui oblige les hydrogènes à former un rectangle. De même 6 atomes de carbone tangents par les équateurs formeront une molécule de benzine conforme aux règles formulées par Kékulé. De cette manière la conception de l'atome par les chimistes devient identique à celle des physiciens et une grave contradiction disparaît de la science.

Les physiciens d'aujourd'hui admettent encore le tourbillon en forme de tore, mais ils y ajoutent des corpuscules tournant dans le plan de l'équateur. Or le sens de cette rotation peut être de gauche à droite ou l'inverse relativement au bonhomme d'Ampère, qui aurait la tête du côté du pôle rentrant par exemple. Il y a donc des atomes droits et des gauches. Il était naturel de penser qu'ils sont en nombre égal, mais l'expérience montre que les silico-tungstates et molybdates ne donnent pas indifféremment des cristaux droits et gauches, comme font le chlorate de sodium et le formiate de strontium. M. Copaux a mis hors de doute ce fait contesté sur d'autres corps, et l'atome de silicium est certainement dissymétrique. Il ne serait pas impossible que le pouvoir rotatoire du pétrole soit dû au fait qu'il s'est formé par l'action de la vapeur d'eau sur la ferrisphère composée de carbure et siliciure de fer dissymétriques.

La lettre suivante, de M. J. MAQUENNE, Membre de l'Institut, Professeur au Muséum, fut lue au Banquet qui eut lieu le soir de la Cérémonie, au Cercle de la Renaissance :

Paris, 18 décembre 1924.

Mon cher Président,

Je suis tout de cœur avec vous pour fêter, comme il convient, les auteurs de la théorie du carbone asymétrique; malheureusement, l'état d'asthénie qui m'impose le repos et la surdité qui m'empêcherait de comprendre les belles et bonnes paroles qui ne manqueront pas d'y être dites à l'adresse de notre cher doyen et ami Le Bel, m'interdisent toute participation à la cérémonie officielle. Je le regrette surtout parce que je vois dans cette manifestation quelque chose de plus qu'un hommage rendu à deux grands savants et à une grande découverte : c'est aussi l'évocation de l'une des plus glorieuses pages de notre histoire scientifique, la glorification de ces temps héroïques que Le Bel a touché de près, où la chimie du carbone, qui venait, on peut le dire, d'être créée de toutes pièces par Laurent et Gerhardt, avait à soutenir une lutte sévère pour propager ses doctrines et les défendre contre les attaques dont elles étaient l'objet. Würtz en fut le principal acteur, mais autour de lui étaient venus se grouper un certain nombre d'adeptes qui, animés par l'ardeur combative du maître, partageaient ses idées et s'efforçaient d'ajouter une pierre à l'édifice qui s'élevait majestueusement. De ce jeu olympique Le Bel fut l'un des grands vainqueurs : il n'avait à cette époque que 27 ans, et si grande est l'influence du milieu sur l'évolution des idées, que l'on peut se demander si plus tard, alors que les querelles d'écoles s'étaient calmées et avec elles l'enthousiasme de la première heure, il eût songé, non plus que van't Hoff, qui était plus jeune encore, à formuler sa célèbre hypothèse : peu importe, d'ailleurs, l'essentiel est qu'il nous l'ait fait connaître.

C'est donc alors qu'à la découverte de l'égalité des volumes moléculaires de tous les corps gazeux et à la théorie des types, entraînant celles de la valence et des substitutions, qui représentent les deux étapes primitives de notre science, est venue se joindre la théorie du carbone asymétrique, base fondamentale de la stéréochimie. Les deux premières sont marquées aux noms illustres d'Avogadro et Ampère, de Laurent et Gerhardt, la troisième à ceux de Le Bel et van't Hoff : triple association dont les travaux ont fait époque et dont il est impossible de distinguer l'importance; remarquons seulement que dans chacune d'elles figure un nom français, ce dont nous avons le droit d'être fiers.

Toutes les trois appartiennent aujourd'hui à l'Histoire; si la Chimie a eu un commencement, elle ne peut avoir de fin que si le monde lui-même en a une; tant qu'il y aura sur terre un laboratoire et dans ce laboratoire un opérateur s'occupant de chimie organique, celui-ci devra se rappeler que les propriétés des composés du carbone sont en rapport avec leur structure géométrique et que ce rapport est régi par la loi de Le Bel et van't Hoff; chaque

découverte d'un corps actif nouveau sera pour elle un perpétuel rajeunissement : c'est pour ses auteurs la plus sûre des immortalités.

Honneur donc à Le Bel; honneur aussi au regretté van't Hoff, qui eut presque en même temps la même idée géniale; honneur enfin à notre vieille science française, qui, de l'avis unanime de tous ceux qui s'y intéressent, fut le berceau de la chimie organique.

Telles sont les pensées qui m'ont été suggérées par votre excellente initiative; c'est surtout la dernière que je voudrais voir exprimer à la suite de l'éloge si mérité de notre ami Le Bel, parce qu'elle me semble être à la fois la cause et l'effet de toutes les autres. Je suis certain que c'est aussi la vôtre, et c'est ce qui me rassure quant à son opportunité.

J'écris dans le même sens à Le Bel, en le priant de vouloir bien, au nom de notre vieille amitié, excuser mon absence de la fête; pour ce qui est de cette lettre, faites-en tel usage que vous voudrez, et croyez bien toujours, mon cher Président, à l'assurance de mes sentiments les plus cordiaux et les plus dévoués.

L. MAQUENNE.

L'adresse suivante fut envoyée, quelques jours plus tard, par la Société chimique de Londres :

To the Société Chimique de France.

The Président, Council, and Fellows of the Chemical Society rejoice to learn that the Société Chimique de France is meeting on December 22nd to commemorate the fiftieth anniversary of the foundation of Stereochemistry by Joseph Achille Le Bel and Jacobus Henricus Van't Hoff.

These two savants will ever be remembered for one the most important advances in modern chemical thought and practice. The masterly conception which they gave to the chemical world has proved a fruitful incentive to brilliant researches, which have not only confirmed their theoretical reasoning, but have also immeasurably widened our knowledge of chemical structure.

The Chemical Society, which is proud to have the name of Joseph Achille Le Bel on its list of Foreign Fellows, welcomes the opportunity of joining with its sister Society in doing honour to Le Bel and Van't Hoff and in paying homage to their genius.

Signed on behalf of the Chemical Society :

W. P. Wynne, *Président.*
Jocelyn Thorpe, *Treasurer.*
F. Slater Price,
C. S. Gibson, *Secretaries.*
Arthur W. Crossley, *Foreign Secretary.*

Sealed in Council this eighteenth day of December, One Thousand nine hundred and Twenty-four.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCES-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 JANVIER 1925.

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. Marcel Guillot, pharmacien, licencié ès sciences physiques interne des hôpitaux de Paris, présenté par MM. Delépine et Charonnat.

M. Paul Muret, lieutenant d'artillerie, licencié ès sciences physiques, 2, place Jules-Ferry, à Lyon, présenté par MM. V. Grignard et J. H. Dœuvre.

M. Georges Patart, inspecteur général des poudres. 50, rue Spontini, à Paris, présenté par MM. Béhal et Ch. Moureu.

Mme Demassieux, docteur ès sciences, préparateur à la Sorbonne présentée par Mme Ramart et M. Ch. Moureu.

M. le Dr Miloslav Jakes, préparateur à l'Ecole polytechnique de Bruno, présenté par MM. Guntz et Vavon.

Sont nommés membres titulaires :

M. Bachalard, 32, rue Kléber, à Levallois (Seine).

M. le Dr Servantie, Dr en pharmacie, chef-adjoint du laboratoire de Biologie de l'hôpital Saint-André, 28, rue Castillon, a Bordeaux.

M. Georges Karl, ingénieur-chimiste, docteur ès sciences de l'Université de Genève, 54 *bis*, rue Castel, à Fontenay-sous-Bois (Seine).

M. Favorsky, professeur à l'Université de Petrograd, laboratoire chimique.

Mme Venus Daniloff, chimiste diplômée de l'Université de Petrograd.

Mme Zalewski-Kihardine, chimiste diplômée de l'Université de Petrograd.

M. Nicolas Walliaschko, professeur de chimie à l'Institut technologique de Khavkoff, Russie.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les eaux chloro-sulfurées sodiques de Moulay-Yacoub (Maroc), thèse de Dr en pharmacie de M. le Dr E. Meynadier.

Dosage de l'arsenic dans les eaux minérales, thèse de Dr en pharmacie de M. Léonardon.

Préparation et étude de quelques complexes pyridino-ammoniés de l'iridium, thèse de Dr en pharmacie de M. J. Pineau.

Contribution à l'étude de l'essence de criste-marine, thèse de Dr en pharmacie de M. A. Longuet.

Un pli cacheté a été déposé par M. Joseph Campardou à la date du 23 janvier 1925.

M. le Président informe la Société de la nomination de notre collègue M. Sommelet, au grade de chevalier de la Légion d'honneur, au titre militaire.

M. le Président fait part à la Société du décès de notre ancien président Léon Maquenne; il donne lecture du discours qu'il a prononcé aux obsèques :

Messieurs,

Avec Léon Maquenne disparaît un des chimistes les plus accomplis de ce temps. D'une large érudition, esprit fin et pénétrant, observateur d'une rare sagacité, expérimentateur d'une adresse consommée, opiniâtre dans la poursuite de l'inconnu, son œuvre, profonde et s'étendant sur les principales branches de la science, porte le sceau d'une incontestable originalité.

Par ses travaux sur les sucres il se révéla de bonne heure comme un maître. On était à l'époque où la nature de la plupart de ces principes immédiats était encore obscure. Maquenne découvrit la constitution cyclique de l'inosite, qu'il rattacha aussitôt à l'hexaméthylène des pétroles du Caucase et au benzène. Un sucre à molécule hexagonale, c'était une nouveauté absolue. Nouveauté aussi, et au même degré, un sucre à 7 atomes de carbone, la perséite, alcool heptatomique à filiation normale avec les sucres à 6 atomes de carbone. Plus bas dans l'échelle des mêmes matières, Maquenne réalisa la synthèse de l'érythrite gauche par la méthode de dégradation. Peu après, son brillant élève Gabriel Bertrand ayant obtenu l'érythrite droite par la mise en œuvre des curieuses facultés de la bactérie du sorbose, les deux habiles chercheurs préparèrent, en combinant les inverses optiques, l'érythrite racémique de Griner. Une étude semblable, exécutée avec Tanret, aboutit de même à la synthèse de l'inosite racémique.

De ces remarquables travaux, qui assurèrent à Maquenne la plus solide renommée, peuvent être rapprochés ceux qu'il a exécutés sur les matières amylacées. Avec Eugène Roux, il démontra, dans une longue série de recherches infiniment délicates, que l'amidon est un mélange d'amylose et d'amylopectine, et il nous fit connaître le mécanisme de sa dégradation.

En chimie biologique, il étudia, en partie avec la collaboration de Demoussy, le rôle de quelques « infiniment petits chimiques », de traces de cuivre, de fer, de calcium, dans la végétation. Ayant d'abord établi la présence du cuivre dans toutes les plantes, il montra la nocivité de cet élément et l'action antagoniste du calcium.

Il créa, à cette occasion, des méthodes de dosage d'une haute sensibilité.

Au cours de ces dernières années, il avait été attiré par le phénomène physico-chimique le plus important de toute la Biologie, l'assimilation du carbone du gaz carbonique de l'atmosphère par les plantes vertes sous l'influence de la lumière solaire. Ses expériences l'amenèrent à proposer une théorie qui ouvre une voie nouvelle vers la solution du problème toujours mystérieux de la fonction chlorophyllienne.

Dans le même ordre d'idées, il a repris, avec Demoussy, des études commencées avec Dehérain sur les échanges respiratoires des plantes. D'importants résultats physiologiques ont été ainsi obtenus.

Fort éloignés de ce genre de recherches, à l'autre extrémité de la Chimie, se rangent les travaux de Maquenne sur le carbure de baryum, qui lui permirent de donner, pour la première fois, une véritable préparation de l'acétylène, dont le carbure de calcium de Moissan, devait faire peu après un gaz industriel, et aussi ses travaux sur les azotures alcalino-terreux, qui eurent comme résultat pratique immédiat l'extraction facile de l'argon de l'atmosphère au moyen du mélange chaux-magnésium, lequel fixe l'azote beaucoup plus aisément que le magnésium seul jusqu'alors utilisé depuis la découverte de Rayleigh et Ramsay.

Rappellerai-je encore, parmi tant d'autres sujets abordés par Maquenne, la découverte de la présence de l'alcool méthylique dans les plantes, ses travaux sur l'hypoazotide, l'éthylène, les corps furfuroliques, les glyoxalines, les glucamines, etc...? Je ne saurais songer ici à en donner même un simple aperçu.

An surplus, la Société chimique de France ne manquera pas de publier une Notice détaillée sur la carrière et l'œuvre de Maquenne. Elle remplira ainsi un pieux devoir de reconnaissance et d'affection envers un ancien Président de la Société éminemment sympathique et dévoué, envers l'un de ses Membres qui l'ont le plus illustrée et le mieux servie.

Si tous les travaux de Maquenne furent exécutés dans ce célèbre Museum d'Histoire Naturelle, d'un attrait si prenant, où l'on peut dire qu'il a passé sa vie, presque tous ont été publiés dans notre *Bulletin*. Récemment encore il exposait devant nous sa théorie de la fonction chlorophyllienne, dans une magistrale conférence, où chacun put admirer, une fois de plus, son talent oratoire bien connu et toutes les qualités qui font les grands professeurs. Sa parole était précise, claire, élégante, chaude, abondante, telle que nous l'avions toujours entendue. Maquenne, qui se sentait gravement atteint, avait tenu, non sans quelque mélancolie et avec une souriante résignation, à donner ce suprême effort. Et nous, ses collègues et ses amis, qui le voyions décliner de jour en jour, comme le voyaient aussi, et avec quelle perpétuelle angoisse, sa noble compagne et son fils, nous étions émus jusqu'aux larmes devant tant de force morale et d'énergie. Le dernier acte de sa foi ardente et toujours jeune, son chant du cygne, aura été la belle lettre qu'il écrivit au Président de la Société chimique à l'occasion du cinquan-

tenaire de la Stéréochimie, que nous commémorions il y a quelques semaines à peine. Ah! quelle page d'histoire, quel enthousiasme scientifique! Et aussi, quel cœur de Français! Messieurs, elle restera, cette lettre. Nous la conserverons précieusement, comme une des sources les plus vivifiantes parmi celles où nos fils, si un septicisme mortel les menaçait, trouveraient l'aliment sauveur de la flamme sacrée.

Sur le soi-disant empoisonnement des catalyseurs d'oxydation.

En rapprochant, d'une part, les vieilles expériences de Davy sur les flammes et celles de Turner, Henry et Faraday, sur le soi-disant empoisonnement du platine comme catalyseur d'oxydation, et, d'autre part, les observations de MM. Ch. Moureu et Dufraisse sur ce qu'ils ont appelé l'action antioxygène, ces auteurs estiment que tous ces phénomènes ont une cause unique, et ils proposent de les interpréter au moyen de la théorie qu'ils ont donnée de l'action antioxygène. Cette théorie est basée sur l'action réciproque de deux peroxydes formés transitoirement et qui se détruisent avec réduction mutuelle et libération d'oxygène, ainsi que l'observation en a été faite d'autre part pour de nombreux peroxydes antagonistes : les matières en présence se trouvent ainsi ramenées à l'état primitif, comme si, conformément aux apparences, aucune réaction ne s'était produite.

A la suite de cette communication, une discussion a lieu, à laquelle prennent part MM. Job, Duurisay, Bertrand, Matignon.

Notes de laboratoire. — Sur l'α-chlorostyrolène.

MM. Ch. Dufraisse et E. Viel décrivent les expériences qu'ils ont instituées pour parvenir à l'α-chlorostyrolène pur.

Un mémoire sur ce sujet paraîtra prochainement au *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 13 FÉVRIER 1925.

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Marcel Guillot, pharmacien, licencié ès sciences physiques, interne des hôpitaux de Paris.

M. Paul Muret, lieutenant d'artillerie, licencié ès sciences physiques, 2, place Jules-Ferry, à Lyon.

M. Georges Patard, inspecteur général des poudres, 50, rue Spontini, à Paris.

M[me] Demassieux, docteur ès sciences, préparateur à la Sorbonne.

M. le Dr Miloslav JAKES, préparateur à l'Ecole polytechnique de Bruno.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. TOUBIN, ingénieur-chimiste, I. C. N, licencié ès sciences, à Nancy, présenté par MM. TRAVERS, et GUNTZ.

M. C. J. BROCKMANN, assistant professeur de chimie, Université de Géorgie, 336 Hill Street à Athens, Georgia, U. S. A., présenté par MM. Ch. MOUREU et FOURNEAU.

M. CHERAMY, pharmacien des hôpitaux de Paris, 151, rue de Sèvres, à Paris, 15e, présenté par MM. GUERBET et R. FABRE.

M. le docteur NAWETKINE, professeur à la 2e Université de Moscou, Dewitchie Pole, à Moscou, présenté par MM. Ch. MOUREU et FOURNEAU.

M. le professeur N. WOROSHTZOW, Institut polytechnique de Ivanovo-Vosniesensk (Russie), présenté par MM. HALLER et Ch. MOUREU.

M. Henri de GRAEF, assistant à l'Université de Bruxelles, 100, Vieille-Chaussée, à Anvers (Belgique), présenté par MM. CHAVANNE, et Ch. MOUREU.

M. DESBOURDES, à Neuil par Saint-Epain (Indre-et-Loire), présenté par MM. R. NAVES et F. DURAND.

M. le professeur Al. FAVORSKY, laboratoire chimique de l'Université de Leningrad (Russie), présenté par MM. Ch. MOUREU et FOURNEAU.

M. John A. KILLIAN, professor of Biochemistry, New-York, post-graduate medical School and Hospital, 303 E, 20 th Street, à New-York City, présenté par MM. Ch. MOUREU et FOURNEAU.

M. RÉGNIER, pharmacien des hôpitaux, 1, rue Chardon-Lagache, à Paris, présenté par MM. TIFFENEAU et ORÉKHOFF.

M. Maurice GOUDAL, 20, rue du Colonel-Moll ,à Paris, présenté par MM. V. HASENFRATZ et L. GUILLLEMIN.

M. Pierre JACQUIER, ingénieur-chimiste I. C. P., 26, rue Louis-Morand, à Paris ;

Mlle Germaine BENOIT, ingénieur-chimiste I. C. P., 29, rue Delambre, à Paris, 14e ;

M. André TABART, 55, rue Denis-Gogue, à Clamart ;

présentés par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

Mlle Mildred V. COX. B. A. Ph. D. Laboratoire de Chimie générale, Institut chimique à Lyon, présentée par MM. GRIGNARD et LOCQUIN.

Le DIRECTEUR du Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Poitiers, présenté par MM. TABOURY et BODROUX.

M. Marc PETIT, ingénieur-chimiste, 15, place des Carmes, à Limoges, présenté par MM. TABOURY et BODROUX.

M. Pierre PAULIN, pharmacien, professeur suppléant à l'Ecole de Médecine, à Tours, présenté par MM. LEBEAU et DAMIENS.

L'INSTITUT CHIMIQUE DE NANCY, présenté par MM. GUNTZ et BOURION.

La Société Alsacienne de produits chimiques, 119, rue de la Mertzeau, à Mulhouse, présentée par MM. Battegay et Doll.

La Société Industrielle des Matières plastiques, 67, boulevard Haussmann, à Paris, présentée par MM. Fourneau et Marquis.

M. Durand, rue Jules-Ferry, à Tassin-la-Demi-Lune (Rhône);
M. Toussaint, 100, avenue Jean-Jaurès, à Saint-Fons (Rhône);

présentés par MM. Grillet et Fourneau.

M. Allan Winter Rowe, professor of Chemistry Boston University School of Medicine, à Boston, présenté par MM. T. W. Richards et Ch. Moureu.

M. Juan Favelukes, chimiste du Département national d'Hygiène de la République argentine, à Buenos-Aires;

M. le Dr Pedro Mazzocco, chimiste de l'Institut de Physiologie et du Département national d'Hygiène de la République argentine, à Buenos-Aires;

présentés par MM. R. Trelles et L. Bouttier.

M. Eugène Ludvig, professeur à l'Université de Bucarest;
M. Angelescu, assistant à l'Université de Bucarest;
Mlle Hélène Spirescu, assistante à l'Université de Bucarest;

présentés par MM. Minovici et Jonescu.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les notions fondamentales d'élément chimique et d'atome, de G. Urbain (éditeur : Gautier-Villars).

Synthèses et catalyses industrielles; fabrications minérales, de P. Pascal (éditeur : J. Hermann).

La concentration en ions hydrogène et sa mesure par la méthode électrométrique, de M. Vincent (éditeur : J. Hermann).

Les huiles d'animaux marins, de H. Marcelet (éditeur : Béranger).

Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris (fasc. II).

An introduction to the litterature of chemistry, de F. A. Mason (Clarendon press, Oxford).

Un pli cacheté a été déposé par MM. Girard et Fourneau, à la date du 10 février 1925.

Un pli cacheté a été déposé par M. A. Detœuf, à la date du 10 février 1925.

La loi de volatilité. — Application.

M. Matignon expose ce qui suit :

Dans son *Traité sur la statique chimique*, Berthollet a montré que les acides, les bases ou les sels non volatils peuvent réagir complètement sur les sels non volatils quand l'un des deux produits susceptibles de prendre naissance est volatil dans les conditions de l'expérience.

Cette loi n'est qu'un cas particulier d'une loi plus générale qui

s'étend à toutes les réactions chimiques et que je propose d'appeler la loi de volatilité.

Considérons un système de corps non volatils dans les conditions de température de travail habituel, et susceptible par un nouveau groupement des atomes constituants, d'engendrer un corps gazeux et des corps non volatils, nous aurons une réaction du type général :

$$A + B + C + \ldots \rightarrow \text{Gaz} + A_1 + B_1 + C_1 + \ldots$$

Or, j'ai montré autrefois que toutes les réactions sont possibles dans le sens du dégagement gazeux, conformément à la loi de volatilité. Elles se partagent en trois groupes, celles qui sont irréversibles et correspondent à une réaction exothermique ou légèrement endothermique, celles qui sont reversibles dans toute l'échelle des températures et sont toujours endothermiques et enfin celles qui sont réversibles seulement dans un certain intervalle de température.

Si certains solides sont remplacés par des liquides sans tension sensible de vapeur ou s'il y a plusieurs gaz dans le système final, les considérations précédentes subsistent.

On retrouve donc ici la loi de Berthollet généralisée. Tout système de corps solides ou liquides non volatils, susceptible de donner naissance, par un nouveau groupement des atomes, à un système contenant des corps volatils, doit entrer en réaction à une température convenable.

La température qui permettra de manifester la production de corps volatils sera d'autant plus élevée que l'effet calorifique endothermique sera plus grand en valeur absolue.

Les propriétés si curieuses du carbone s'expliquent immédiatement par la loi de volatilité. Le carbone, corps réfractaire, en effectuant une réduction, apporte l'oxyde de carbone, corps volatil, dans le système final.

Cette loi de volatilité peut s'étendre davantage et prendre un caractère plus général. Une réaction chimique contenant des corps volatils dans son système initial et dans son système final, se comporte comme un système contenant comme molécules gazeuses de l'état final, la différence entre le nombre de molécules contenues dans le deuxième et le premier membre de l'équation, autrement dit chaque molécule gazeuse de l'état initial compense une molécule gazeuse de l'état final et seules interviennent les molécules non compensées.

Comme application de cette loi j'ai reconnu que l'oxyde thalleux qui par sa décomposition peut engendrer deux corps volatils :

$$Tl^2O = Tl^2 + O$$

l'oxygène et le thallium, se dissociait facilement à 700°.

Le zinc, métal volatil, peut être chassé de son oxyde par un grand nombre de métaux beaucoup moins réducteurs que lui, c'est ainsi que le tungstène, le nickel, le cobalt, le cuivre lui-même, peuvent, à 1100° et au delà, mettre le zinc en liberté de son oxyde.

Le baryum peut être facilement préparé de son oxyde par le

silicium ou mieux encore par le ferrosilicium plus économique, la réaction marche rapidement à 1200°. 1 kilog. de silicium peut donner plus de dix fois son poids de baryum.

Le strontium peut être préparé dans les mêmes conditions quoique un peu plus difficilement.

La magnésie considérée comme irréductible par l'aluminium, peut cependant servir de matière première pour obtenir le magnésium par l'action de l'aluminum à 1200°. On remplace avantageusement l'aluminium par un ferro-aluminium à 45 0/0 d'aluminium beaucoup plus économique.

Les chlorure, oxychlorure de magnésium, ainsi que la magnésie, sont aussi réduits par le carbure de calcium, toutefois, il faut opérer ici à température plus élevée, atteindre et même dépasser 1300° pour que la réaction s'effectue rapidement.

Les carbonates de potassium et de sodium sont facilement réduits par le manganèse et le ferromanganèse.

On peut utiliser aussi les aluminates alcalins pour obtenir les métaux alcalins; l'aluminium, le silicium, le manganèse réduisent ces aluminates avec mise en liberté du métal.

Celui de lithium n'est pas décomposé par le manganèse tout au moins avec température voisine de 1250°.

Au cours de ces expériences on a mis en œuvre l'aluminium, le ferroaluminium, le carbure de calcium, le silicium et les ferrosiliciums, le manganèse et les ferromanganèses, etc., tous accumulateurs d'énergie utilisable fournis par l'électrochimie et l'électrothermie.

Sur le glycol $CH \equiv C\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH^2OH$.

M. Lespieau ayant fait réagir l'aldéhyde monochlorée, et le dichlorure d'acroléine, sur le dérivé dimagnésien de l'acétylène, a obtenu, en outre des glycols prévus, les composés acétyléniques vrais $CH \equiv C\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl$ et $CH \equiv C\text{-}CHOH\text{-}CHCl\text{-}CH^2Cl$. Eb. 60° et 90° sous 12 mm. Du premier il a tiré l'oxyde d'éthylène correspondant, Eb. 86°, puis, par hydratation de ce dernier, le glycol $CH \equiv C\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$, fus. 39°,5-40°,5; le dibromure de ce glycol fond à 47-48°, son diphénylurethane à 134-134°,5. Ce glycol ne précipite pas le chlorure cuivreux ammoniacal, non plus que le nitrate d'argent ammoniacal (celui-ci ne tarde pas à être réduit); en solution alcoolique il précipite le nitrate d'argent alcoolique, le précipité disparaît par addition d'un peu d'eau et réapparaît par addition d'alcool. La présence des deux oxhydriles semble être la cause empêchant les précipitations, car la diphénylurethane précipite normalement le chlorure cuivreux et le nitrate d'argent ammoniacaux en présence d'eau.

M. Maurice Prud'homme envoie une note *sur les propriétés additives des températures critiques.*

La temp. crit. d'un corps composé est égale à la somme de multiples ou de fractions simples des temp. crit. des éléments.

Les temp. crit. des éléments cités dans cette note sont :

S = 1100° Cl = 419 O = 155 N = 127 H = 32

On a par exemple :

SO^3	606	$^3/_2O + ^1/_3S$	600
SO^2	430	$O + ^1/_4S$	432
H^2S	373	$3H + ^1/_4S$	371
HCl	324	$^3/_2H + ^2/_3Cl$	327
NO	178	$N + ^1/_3O$	178
N^2O	309	$2N + ^1/_3O$	306
NO^2	444	$N + 2O$	437

Pour les composés du carbone la règle d'additivité ne met en jeu que les temp. crit. des éléments combinés au carbone. Et cette exclusion de la temp. crit. du carbone s'explique ainsi :

Le carbone de poids atomique 12, déterminé par l'analyse de ses composés avec l'oxygène, l'hydrogène, etc., est en réalité pour nous un élément inconnu. Nous ignorons tout de ses propriétés physiques, densité, chaleur spécifique, indice de réfraction.

Les formes sous lesquelles le carbone non combiné à d'autres éléments (houille, graphite, diamant) se présente sur notre globe, constituent toutes des produits de condensation en molécules complexes d'un nombre considérable d'atomes de carbone pur.

Le charbon, pour employer un terme générique, n'a pu être fondu, ni volatilisé aux plus hautes températures dont nous disposons. Sa désintégration en atomes libres et sa transformation en vapeur exigerait une température de plusieurs milliers de degrés, comparable à celle du soleil.

La temp. crit. du carbone, plus élevée encore que sa temp. de volatilisation, est irréalisable sur notre globe : elle est donc, pour nous, inexistante. On conçoit alors très bien que cette quantité imaginaire, en quelque sorte, n'ait pas à entrer en ligne de compte dans la règle d'additivité des temp. crit. pour les composés du carbone.

C'est ce que nous montrent les quelques exemples suivants :

CS^2	550	$^1/_2S$	550
CO^2	304	$2O$	308
COS	378	$^1/_4S + ^2/_3O$	378
CH^4	191	$4(^3/_2H)$	192
CCl^4	556	$4(^1/_3Cl)$	558
CH^2Cl^2	518	$Cl + 3H$	515

La différence entre les temp. crit. observées et la somme des temp. crit. des éléments, affectées d'un coefficient, ne dépasse pas quelques unités. L'accord peut donc être considéré comme très satisfaisant.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU JEUDI 22 JANVIER 1925.

Présidence de M. POLONOVSKI.

Renouvellement du Bureau pour 1925.

Président :	MM. LIÉVIN.
Vice-présidents :	A. MEYER et MORVILLEZ.
Secrétaire :	HERLEMONT.

Electrolyse des dissolutions d'acide benzoïque pur, par MM. E. DOUMER et F. DEGRUGILLIER.

Dans l'électrolyse des dissolutions aqueuses d'acide benzoïque pur, avec des courants de faible intensité ($0^A.005$ à $0^A.025$), les auteurs ont constaté les faits suivants :

1° A l'anode, il se dégage toujours un mélange d'O et de CO purs, où O domine;

2° Il se produit toujours des quinones, caractérisées par le brunissement avec la soude et la décomposition de HI. Ces quinones sont autres que la parabenzoquinone, car elles n'ont pas d'odeur spéciale et ne cristallisent pas;

3° Il se produit enfin un peu d'acide diphénique que l'on a caractérisé par les cristaux obtenus, par cristallisations fractionnées, dans les dernières parties de la liqueur et qui, au microscope, se distinguent très facilement des cristaux en feuilles de fougère de l'ac. benzoïque. Cristaux courts, épais, clinorhombiques, identiques à ceux que l'on obtient avec de l'ac. diphénique pur.

Tous ces phénomènes s'expliquent avec facilité en adoptant l'hypothèse de Doumer que, dans les solutions aqueuses d'électrolytes, une certaine quantité de l'eau est ionisée et que les ions OH et $C^6H^5.COO$, libérés ensemble dans la même sphère d'action, régénèrent de l'acide benzoïque et libèrent de l'oxygène.

Les auteurs ont trouvé que, pour un effet chimique total de 100 cc. d'hydrogène voltamétrique, il y a libération de $38^{cc},3$ d'oxygène, ce qui suppose que au moins les 3/4 de l'effet chimique total correspondent à la régénération d'acide benzoïque et que, par conséquent, la solution contient pour 62,5 molécules d'ac. benzoïque ionisées au moins 37,5 molécules d'eau également ionisées, ou, en poids, pour 1 gr. d'acide ionisé au moins $0^{gr},26$ d'eau ionisée.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 16 JANVIER 1925.

Présidence de M. GRIGNARD, président.

Le Bureau, pour 1925, est ainsi constitué :

Président............	MM. GRIGNARD.
Vice-Présidents......	MEUNIER et P. JOB.
Secrétaire...........	DŒUVRE.
Trésorier............	ROMAN.

Sur la mono et la diricinoléine.

M. JUILLARD expose ce qui suit :

La diricinoléine $(C^{18}H^{33}O^{3})^{2}C^{3}H^{5}.OH$ et la monoricinoléine $C^{18}H^{33}O^{3}.C^{3}H^{5}.(OH)^{2}$ constituent, la première surtout, les produits de l'éthérification de la glycérine (25 parties) avec l'acide ricinoléique pur (100 parties) lorsqu'elle a lieu à 225-230° C pendant 3 heures, au lieu de 21 parties d'alcool triatomique à 230-250° et 6 heures de durée, conditions indiquées précédemment par M. Juillard (1) pour la synthèse de la triricinoléine. La diricinoléine à l'état libre est une huile onctueuse rappelant, par sa solubilité dans l'alcool éthylique à 95 0/0 en toutes proportions et sa faible solubilité dans l'éther de pétrole, l'huile de ricin; elle a la propriété de former avec la monoricinoléine une combinaison équimoléculaire de même solubilité répondant à la formule : $C^{21}H^{40}O^{5} + C^{39}H^{72}O^{7} = C^{60}H^{112}O^{12}$ qui se sépare quantitativement en cristaux au sein de la diricinoléine en excès de sorte que par filtration de l'huile passée après élimination de la glycérine en surplus et d'un peu d'acide gras et repos entre 0° C et 10° C à l'état de bouillie, on obtient d'une part de la diricinoléine pure (C et H, indice d'iode, d'acétyle, de Hehner concordants) à l'état fluide et de l'autre la combinaison concrète caractéristique mono-diricinoléine P. F, 22°,5, 23°,5.

Une analogie évidente existe entre ce corps défini et les diglycérides anormaux de Berthelot (2) dérivés des acides oléique, palmitique, arachique, pour lesquels il y a un écart régulier de plus de deux unités en moins pour le carbone avec la normale, d'où cet illustre chimiste tirait pour la dioléine, par exemple, la formule $C^{37}H^{70}O^{6}$ au lieu de $C^{39}H^{72}O^{5}$.

La monooléine $C^{21}H^{40}O^{4}$ et la trioléine $C^{57}H^{104}O^{6}$ (il en est de même pour les mono et tripalmitines et l'arachine) ont au contraire une composition normale.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, p. 244.
(2) Dictionnaire de Würtz, p. 1585, les glycérides par Grimaux.

Mais la conformité des chiffres de carbone est parfaite si on les considère comme formés de l'association à molécules égales :

1° De monooléine et de dioléine	$C^{21}H^{40}O^4 + C^{39}H^{72}O^5 = C^{60}H^{112}O^9$
2° De monopalmitine et de dipalmitine........	$C^{19}H^{38}O^4 + C^{35}H^{68}O^5 = C^{54}H^{106}O^9$
3° De monoarachine et de triarachine........	$C^{23}H^{46}O^4 + C^{43}H^{84}O^5 = C^{66}H^{130}O^9$

comme c'est le cas pour la monoricinoléine et la diricinoléine dont le mode de formation est sensiblement le même.

L'hydrogénation catalytique sous pression réduite.

M. R. Escourrou poursuit ses recherches sur l'hydrogénation catalytique sous pression réduite, déjà appliquée, en collaboration avec M. le Professeur Grignard, aux méthylhepténols tertiaires (*Thèse* Lyon 1922 et *C. R.*, 1923, t. **177**, p 93) obtenus par condensation magnésienne de la méthylhepténone naturelle. Les méthyl, éthyl et propylméthylhepténols avaient pu être ainsi transformés, vers 100°, et sous 20 mm., en alcools saturés correspondants, tandis qu'il ne s'était fait, à la pression ordinaire, et vers 180°, que les hydrocarbures complètement saturés, résultant d'une déshydratation totale des alcools avec hydrogénation des diènes ainsi formés. Avec la méthode au noir de Pt, il y avait scission de la molécule et régénération de la cétone initiale.

L'appareil primitif a été perfectionné. La distribution de l'hydrogène et du liquide, se fait par des capillaires, et un disposif spécial permet de prélever, à n'importe quel moment, et sans cesser le vide, les produits de la réduction. Toutes les parties de l'appareil sont soudées entre elles pour éviter toute rentrée d'air, condition essentielle pour la longévité du catalyseur. Une description détaillée sera donnée dans un Mémoire d'ensemble.

M. Escourrou s'est servi comme catalyseur de l'oxyde de platine, utilisé pour la première fois par Vorrhèes et Adams, en 1922, mais pour des hydrogénations en milieu liquide. Il a pensé qu'il pourrait être intéressant de généraliser son emploi en système gazeux, en prenant de la ponce finement granulée comme support. Son activité a été, dans ces conditions, excellente et supérieure à celle du nickel, qu'il a aussi employé sur ponce, en le préparant par réduction de l'hydrate, vers 270-290°, suivant les indications de Brunei.

L'hydrogénation du citral, sur le Ni, à 190°, et sous pression réduite, a fourni uniquement du citronellal. Alors qu'Enklaar qui avait réduit antérieurement le citral, selon le procédé Sabatier et Senderens, avait obtenu divers produits aliphatiques et une série de produits cycliques, M. Escourrou, vers 180°, et à la pression ordinaire, n'a obtenu presque uniquement que du citronellal (semicarbazone : F. 80-81°). Dans ce cas, le vide n'est donc pas nécessaire, et il suffit d'abaisser un peu la température de la catalyse pour obtenir des résultats tout différents.

L'étude de la réduction du limonène, dont on peut suivre la marche en combinant l'indice de Br et la mesure du pouvoir rotatoire, a décelé la présence d'une impureté. Bien que le limonène examiné ait une densité et un indice de réfraction normaux, et un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +116°,1$, il ne renferme que 80 0/0 environ de forme limonène. L'examen par l'ozone a montré environ 12 0/0 de terpinolène et vraisemblablement 8 0/0 d'α-terpinène, résultant d'une isomérisation partielle du terpinolène. Sous un vide de 15 mm., seul, l'α-terpinène plus facile à réduire, en raison de son système de doubles liaisons conjuguées, serait hydrogéné.

La réduction du géraniol, qui avait déjà été réalisée, à froid, sur le Pt, en 1907, par Willstätter et Mayer, et à la même époque par Enklaar, sur le Ni, suivant la méthode Sabatier et Senderens avait donné du diméthyloctane, du diméthyloctanol, et même un alcool cyclique $C^{10}H^{20}O$, et une autre substance. En réduisant le géraniol sur l'oxyde de Pt, et à la pression ordinaire, même à température aussi basse que possible, sans mouiller le catalyseur (vers 160-165°), M. Escourrou a obtenu les mêmes produits et, en plus, du *p*-menthane. Mais les résultats sont complètement différents si on opère dans le vide, et on n'obtient alors uniquement que du citronellol : $Eb_{12} = 107\text{-}108°$; $n_D^{13} = 1,45137$; $d_{13} = 0,8518$. Allophanate : F. 111-111°,5. Bien qu'ayant surtout la double liaison en β, il diffère nettement du rhodinol de Barbier et Bonveault, et c'est un point qu'il faudra élucider. MM. Grignard et Escourrou qui avaient déjà obtenu ce citronellol, à froid, avec un Pt convenablement fatigué, avaient déposé un pli cacheté, le 23 octobre 1922, dont ils vont demander l'ouverture, en raison de publications récentes sur ce sujet.

Ces recherches sont continuées, et d'autres résultats, qui seront prochainement communiqués, montrent déjà les avantages de l'hydrogénation catalytique sous pression réduite, qui serait susceptible de nombreuses applications, et dont la douceur permet de préparer des corps nouveaux, qu'il n'était pas possible, jusqu'à présent, d'isoler, ou même de saisir, en opérant dans les conditions ordinaires.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

Séance du 20 décembre 1924.

Présidence de M. Duffour, *président.*

M. F. Dussol étudie la préparation électrolytique du diiodoacétylène et du diiodoforme. — Le diiodoacétylène a pour formule C^2I^2, et le diiodoforme $CI^2{=}CI^2$.

Le premier se fait par l'action des hypoiodites alcalins en présence d'iode suivant :

$$C^2H^2 + NaOI + I^2 = C^2I^2 + NaI + H^2O$$

le deuxième se fait par une fixation supplémentaire d'iode.

L'électrolyse des iodures donne également les mêmes produits.

L'électrolyse de KI en présence d'iode conduit exclusivement au dérivé C^2I^4, tandis que l'électrolyse de KI sans I en excès donne le dérivé le moins iodé C^2I^2. Toutefois comme le rendement en courant n'est pas total, les hypoiodites donnent de l'iodate qui à son tour sera détruit par addition d'HCl et la libération de l'iode permet de fixer 2I sur C^2I^2 et obtenir alors le dérivé le plus iodé.

De l'étude des facteurs de l'électrolyse, il résulte que la préparation électrolytique du CI^2CI^2 peut se faire avec de très bons rendements du courant en partant d'une solution de KI. L'électrolyse se faisant à basse température et à faible intensité.

La méthode électrolytique a un rendement de 85 0/0 et permet de ne pas utiliser : 1° de l'iode ordinaire toujours cher; 2° une solution de potasse.

Elle permet par contre de n'utiliser que des iodures alcalins même impurs.

Dans les mêmes conditions l'électrolyse du bromure de potassium conduit au dérivé hexabromoéthane; mais il se forme en même temps par réaction chimique de très petites quantités du dérivé liquide $C^2H^2Br^4$.

La méthode électrochimique est plus avantageuse que la méthode chimique indiquée par Reboul, réaction se faisant en tube scellé.

M. Décans, en son nom et en celui de son collaborateur M. Dufour a exposé ses résultats sur la *réduction électrolytique de l'acide benzoïque* en alcool benzylique. Jusqu'ici, on avait toujours employé de l'alcool pour dissoudre l'acide benzoïque. Ils sont arrivés à remplacer ce solvant par de l'eau, en opérant à l'ébullition, l'acide benzoïque se dissolvant bien dans l'eau à cette température, et non à froid. L'électrolyte est toujours de l'acide sulfurique, mais ils en ont augmenté la concentration. Le procédé intéresse les corps pratiquement insolubles dans l'eau froide, mais ayant une solubilité assez marquée dans l'eau chaude. Leurs recherches continuent.

M. Fouque rappelle les avantages du dispositif à tube capillaire imaginé par MM. Sabatier et Senderens pour l'introduction des liquides dans les tubes à catalyse : simplicité, possibilité de faire varier le débit au gré de l'opérateur, etc.

Ce dispositif n'a qu'un inconvénient, qui tient à ce qu'il comporte un bouchon de liège en contact avec le liquide à expérimenter ; le plus souvent ce liquide désagrège le liège, dont les particules ne tardent pas à obstruer le tube capillaire.

Pour supprimer cet inconvénient, l'auteur conseille de laisser dépasser légèrement le tube capillaire au-dessus du bouchon, à l'intérieur du tube destiné à recevoir le liquide, et de couler de l'alliage de Darcet dans la petite cuvette ainsi réalisée. Cet alliage

fondu pénètre dans les moindres interstices et, après solidification, empêche tout contact entre le liège et le liquide.

M. FOUQUE indique aussi un dispositif pour l'introduction des solides fusibles dans les tubes à catalyse.

Ce dispositif consiste en un tube à essais qui est couché dans la partie antérieure du tube à catalyse, son ouverture tournée du côté du bouchon.

Cette ouverture est rétrécie, de sorte que le tube à essais constitue une sorte d'ampoule dans laquelle s'engage le tube qui amène l'hydrogène. Sur ce dernier tube est soudé un tube à entonnoir formant siphon renversé et servant à l'introduction de la substance à hydrogener.

De temps en temps, on chauffe sous le tube à entonnoir pour fondre la substance, celle-ci est entraînée par les bulles d'hydrogène dans le tube à essais convenablement chauffé, où elle se vaporise lentement.

M. FOUQUE s'est proposé d'augmenter le rendement de la préparation catalytique des aldéhydes en associant à la déshydrogénation de l'alcool une hydrogénation susceptible de s'effectuer en présence du cuivre.

Dans ce but, il a dirigé des vapeurs d'alcool éthylique, tantôt seules, tantôt entraînées par un courant d'éthylène, sur des colonnes de cuivre réduit, de diverses provenances, et il a dosé l'aldéhyde formée.

Dans toutes les expériences, l'intervention de l'éthylène a produit une augmentation notable du rendement.

MM. ALOY et VALDIGUIÉ poursuivent l'*étude photochimique des composés d'uranium*. Les sels d'urane (chlorure, sulfate, nitrate, acétate) soumis à une vive insolation provoquent la transformation de certaines substances en passant eux-mêmes à l'état de sels uraneux.

Les auteurs ont envisagé le cas de diverses fonctions de la chimie organique. Ils ont constaté que les carbures aliphatiques saturés ne sont pas modifiés ; les carbures éthyléniques et mieux les carbures acétyléniques provoquent une réduction assez rapide. En série cyclique, les sels d'urane insolés n'exercent aucune action sur le benzène et le cyclohexane mais oxydent les carbures benzénico-forméniques (toluène, éthyl, propyl benzène, etc.), d'autant plus facilement que la chaîne est plus longue. La présence de chaînes multiples (xylène, cymène...) facilite la réaction.

Les alcools forméniques sont facilement oxydés avec production d'aldéhyde et d'acide. L'oxydabilité diminue quand on s'élève dans la série. L'éther ordinaire réduit rapidement les sels uraniques grâce à la formation d'un peroxyde.

De toutes les fonctions oxygénées, les aldéhydes paraissent les meilleurs accepteurs d'oxygène alors que les cétones se montrent très résistantes, et il en est de même des amines et des acides forméniques les plus simples.

Les phénols occupent une position particulière en raison de leur pouvoir antioxygène.

Ces recherches étendues aux fonctions complexes seront exposées en détail dans un prochain mémoire.

M. Georges BRUS expose les premiers résultats de ses *recherches sur le chlorure de bornyle et le camphène*.

Les camphènes droit et gauche obtenus par enlèvement de HCl aux chlorures de bornyle droit et gauche, au moyen du phénate de K, ont été distillés avec le nouvel appareil distillatoire de M. G. Dupont. L'étude des pouvoirs rotatoires et des autres constantes physiques des diverses fractions montre que ces camphènes sont des mélanges d'au moins deux constituants. Les recherches sont poursuivies en vue de leur séparation et de leur étude.

RENOUVELLEMENT DU BUREAU.

Le Bureau, pour l'année 1925, est ainsi constitué.

Président......... MM. CLARENS.
Vice-Présidents.... FOUQUE et J. F. DURAND.
Secrétaire......... GAUDION.
Trésorier .... BAILLAUD.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIETE CHIMIQUE

N° 19. — Recherches sur le phénomène de partage ; par Nicolas DE KOLOSSOWSKY.

(6.1.1925.)

Le premier travail sur le partage d'un corps entre deux dissolvants réciproquement insolubles a été publié, il y a plus d'un demi-siècle, par M. Berthelot et Jungfleisch (1). En se basant sur ces recherches expérimentales, Berthelot (2) a établi les principales lois qui régissent le phénomène de partage, notamment le principe de l'indépendance du coefficient de répartition des volumes respectifs des dissolvants, qui ne présente qu'un cas particulier de la loi fondamentale de l'équilibre dans les systèmes hétérogènes. D'autre part, en ce qui concerne l'influence de la concentration, Berthelot dit expressément, que le coefficient de partage varie avec la concentration par degrés successifs et continus. Un grand nombre de mesures expérimentales, exécutées sur différents systèmes, confirment en général cette dernière conclusion de Berthelot. En effet, les cas où le coefficient de partage est indépendant de la concentration, sont assez rares.

(1) BERTHELOT et JUNGFLEISCH, *Bull. Soc. chim.* (2), 1870, t. **13**, p. 303.
(2) M. BERTHELOT, *Bull. Soc. chim.* (2), 1870, t. **13**, p. 307.

D'autre part, en élargissant le domaine d'application de la loi de Henry, relative à la solubilité des gaz, Nernst a énoncé le principe général de répartition d'une substance entre deux phases. Suivant ce principe, le coefficient de partage doit être indépendant de la concentration. Pour concilier cette conclusion théorique avec les résultats de l'expérience, il fallait admettre l'association moléculaire du corps dissous dans l'un des dissolvants. Et en effet Nernst (1) a démontré qu'en tenant compte de cette association, les lois de la mécanique chimique permettent de trouver un rapport constant (indépendant de la concentration) entre les concentrations de la substance dans les deux dissolvants. Ce rapport s'exprime par la formule :

$$\frac{p^n}{p'} = \text{Const.} \quad \ldots\ldots \qquad (1)$$

où p et p' sont les concentrations dans les deux dissolvants et n le facteur d'association de la substance dans l'un des dissolvants. Cette formule a été déduite dans la supposition que dans l'un des dissolvants le corps dissous possède le poids moléculaire normal, tandis que dans l'autre dissolvant il existe presqu'exclusivement à l'état de molécules à poids moléculaire n fois plus grand. En outre on fait la supposition implicite que les deux dissolvants sont *absolument* insolubles réciproquement.

Il est évident que telles ne sont pas les conditions ordinaires de l'expérience; d'une part les deux dissolvants se dissolvent réciproquement dans une certaine proportion et d'autre part dans les deux dissolvants il existe un état d'équilibre entre les molécules de différents degrés d'association. Ces considérations expliquent la cause de ce qu'un grand nombre de données expérimentales ne peuvent pas être exprimées par la formule (1). Une formule tout à fait analogue à celle-ci a été proposée par H. Freundlich pour exprimer la loi d'adsorption d'un corps dissous par une substance solide (2), qui se vérifie dans un grand nombre de cas. Par exemple je l'ai vérifiée (3) moi-même en me basant sur les données expérimentales de L. Gurvitsch (4). Néanmoins dans un certain nombre de cas elle se trouve également en défaut, ce qui explique qu'on a proposé d'autres relations qui prennent parfois une forme fort compliquée (5).

Dans le présent travail nous avons essayé d'appliquer la formule de Nernst et Freundlich pour exprimer l'effet global observé lors de l'étude du partage d'un corps entre deux dissolvants et nous avons effectué quelques nouvelles mesures expérimentales. Mais l'expérience a montré que cette formule ne peut pas exprimer le phénomène d'une manière satisfaisante et nous avons trouvé

(1) W. Nernst, *Zeit. phys. Ch.*, 1891, t. 8, p. 110.
(2) H. Freundlich, *Kapillarchemie*, 2-te Aufl. Leipzig, 1922, p. 232.
(3) N. Kolossowsky, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1915, t. 47, p. 717 et p. 2035.
(4) L. Gurvitsch, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1914, t. 46, p. 401.
(5) Par exemple les formules de G. C. Schmidt, *Zeit. phys. Ch.*, 1910, t. 74, p. 689; 1911, t. 77, p. 641; 1912, t. 78, p. 667; 1913, t. 83, p. 675.

d'autres relations qui conduisent à des résultats concordants, mais qui ne constituent, du moins pour le moment, que des formules purement empiriques.

Partage du peroxyde d'hydrogène entre l'eau et l'éther éthylique.

En premier lieu nous avons étudié le partage du peroxyde d'hydrogène entre l'eau et l'éther éthylique. L'éther éthylique a été rectifié par distillation sur du sodium métallique et le peroxyde d'hydrogène employé était le perhydrol de Merck, qu'on a soumis à la distillation sous pression réduite. Ensuite, à ce mode de purification, nous avons substitué le procédé indiqué par Crismer (1) et par P. Schiloff (2). Toutes les déterminations ont été faites à la température de 18°. La quantité de peroxyde d'hydrogène contenue dans les deux dissolvants a été dosée par la méthode titrimétrique au moyen du permanganate de potassium en présence de l'acide sulfurique. Tous les résultats sont exprimés en *molécules-grammes par litre du dissolvant*. Ainsi dans le tableau I qui réunit toutes les données expérimentales obtenues :

p représente la quantité de molécules-grammes de H^2O^2 contenues dans un litre de la couche aqueuse;

p' la quantité de molécules-grammes de H^2O^2 contenues dans un litre de la couche éthérée :

$$P = p + p' \text{ la concentration totale, et}$$

$$C = \frac{p}{p'} \text{ le coefficient de partage}$$

Ayant porté toutes ces données sur un diagramme et ayant tracé une courbe continue, nous avons trouvé par interpolation graphique les valeurs du coefficient de partage correspondant exactement aux concentrations totales P, successivement égales aux différents nombres entiers. Ces valeurs du coefficient de partage sont consignées dans la quatrième colonne du tableau II. Les concentrations p et p' peuvent être facilement calculées d'après les formules :

$$p = \frac{PC}{1 + C} \quad \text{et} \quad p' = \frac{P}{1 + C}$$

Ensuite nous avons trouvé que le coefficient de partage C peut être exprimé en fonction de la concentration totale P par la formule empirique suivante :

$$C = 15,0 - 1,43P + 0,057P^2 \; \ldots\ldots \qquad (2)$$

En effet les coefficients de partage calculés d'après cette formule se trouvent dans la cinquième colonne du tableau II et, comme on peut facilement s'en convaincre, correspondent assez bien avec les données expérimentales.

(1) Ad. Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, 2e suppl., t. 3, p. 555.
(2) P. Schiloff, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1898, t. 25, p. 293.

TABLEAU I.

p	p'	$P = p + p'$	$C = \frac{p}{p'}$
0,7194	0,0518	0,7712	13,90
1,1514	0,0856	1,2370	13,45
1,2185	0,0918	1,3103	13,27
1,2309	0,0938	1,3247	13,11
1,2432	0,0956	1,3388	13,00
1,4091	0,1079	1,5170	13,07
1,4114	0,1097	1,5211	12,85
1,4103	0,1112	1,5215	12,92
1,6376	0,1300	1,7676	12,60
1,6623	0,1335	1,7958	12,45
1,8203	0,1482	1,9685	12,29
1,9100	0,1682	2,0782	11,88
2,0123	0,1700	2,1823	11,83
2,1150	0,1771	2,2921	11,94
2,1500	0,1835	2,3335	11,72
2,2238	0,1876	2,4114	11,85
2,2238	0,1932	2,4170	11,51
2,6373	0,2321	2,8694	11,37
2,6626	0,2421	2,9047	11,00
2,9126	0,2721	3,1847	10,71
3,0876	0,2871	3,3747	10,76
3,0938	0,2956	3,3894	10,47
3,5061	0,3309	3,8370	10,60
3,5908	0,3435	3,9343	10,45
3,8249	0,3818	4,2067	10,02
3,8937	0,3821	4,2758	10,19
4,0711	0,4026	4,4737	10,11
4,4625	0,4823	4,9448	9,25
4,5705	0,4909	5,0614	9,31
4,9528	0,5456	5,4984	9,08
5,2249	0,5959	5,8208	8,77
5,2499	0,6047	5,8546	8,68
5,5875	0,6682	6,2557	8,36
5,7255	0,6832	6,4087	8,38
5,8913	0,7132	6,6045	8,26
5,9187	0,7115	6,6302	8,32
5,9249	0,7156	6,6405	8,28
6,2437	0,7965	7,0402	7,84
6,2749	0,8003	7,0752	7,84
6,5610	0,8620	7,3730	7,61

TABLEAU I *(Suite)*.

p	p'	$P = p + p'$	$C = \frac{p}{p'}$
6,6351	0,8614	7,4998	7,68
7,0081	0,9614	7,9698	7,29
7,0487	0,9709	8,0196	7,26
7,0831	0,9797	8,0628	7,23
7,2148	1,0206	8,2354	7,07
7,2378	1,0297	8,2675	7,03
7,4557	1,0620	8,5177	7,02
7,5245	1,0659	8,5904	7,06
7,5531	1,1291	8,6822	6,69
7,6048	1,1038	8,7086	6,89
7,6278	1,1062	8,7340	6,88
7,6919	1,1226	8,8145	6,59
7,8228	1,1747	8,9975	6,66
7,8342	1,1729	9,0071	6,68
8,0292	1,2364	9,2656	6,48
8,4819	1,3906	9,8725	6,10
8,5395	1,3447	9,8842	6,35
8,9124	1,4376	10,3500	6,20
8,9469	1,4741	10,4210	6,07
8,9698	1,4538	10,4236	6,17
9,0157	1,5103	10,5260	5,97

TABLEAU II.

P	$p = \frac{PC}{1 + C}$	$p' = \frac{P}{1 + C}$	C	
			Expér.	calculé
0	0	0	15,0	15,0
1	0,9314	0,0686	13,6	13,6
2	1,8179	0,1521	12,2	12,4
3	2,7500	0,2500	11,0	11,2
4	3,6429	0,3571	10,2	10,2
5	4,5215	0,4785	9,4	9,3
6	5,3782	0,6218	8,6	8,5
7	6,2179	0,7821	7,9	7,8
8	7,0588	0,9412	7,5	7,2
9	7,8387	1,1613	6,7	6,7
10	8,6207	1,3793	6,2	6,4

Enfin nous avons essayé d'appliquer la formule (1) à nos données expérimentales, en posant $n = 1,3$ (et 1,4), mais nous n'avons pas obtenu de rapport constant, comme il est facile de voir en examinant les chiffres de la deuxième et de la troisième colonnes du tableau III. Seulement en admettant que la puissance n varie elle-même avec la concentration, on arrive à un rapport constant et égal à 13,6. En effet la quatrième colonne du tableau III contient les valeurs de la constante K, calculée d'après la formule :

$$\frac{p^{1,11+0,023\,P}}{p'} = K \quad \ldots\ldots \qquad (3)$$

et l'on voit effectivement qu'elle est indépendante de la concentration.

TABLEAU III.

P	$\frac{p^{1,3}}{p'}$	$\frac{p^{1,4}}{v'}$	K
1	13,3	13,2	13,4
2	14,6	15,5	13,6
3	14,9	16,5	13,6
4	15,0	17,1	13,8
5	14,9	17,3	13,7
6	14,3	17,0	13,6
7	13,8	16,5	13,5
8	13,5	16,4	13,8
9	12,5	15,4	13,5
10	11,9	14,8	13,6
Moyenne........................			13,6

Le terme supplémentaire $+0,023$ P provient de la variation possible du degré d'association du corps, qui se partage, et surtout de la variation de la composition des deux dissolvants, qui a lieu sous l'influence de l'augmentation de la concentration du corps dissous.

Partage de l'acide acétique entre l'eau et l'éther éthylique.

L'étude du partage de l'acide acétique entre l'eau et l'éther a fait l'objet de plusieurs mémoires que nous avons publiés en 1911 (1). Nous nous servons ici de ces anciennes données expérimentales, en ayant recalculé seulement les concentrations afin de les exprimer en molécules-grammes par litre (2).

(1) N. DE KOLOSSOWSKY, *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1911, t. 25, p. 183 et 231. Un résumé a été publié dans ce *Bulletin*, 1911, t. 9, p. 631.

(2) Dans les mémoires cités les concentrations sont données en grammes par 100 cc. de la solution.

Nous avons essayé d'appliquer à cet exemple les trois formules suivantes :

$$\frac{p^{1,35}}{p'} = \text{Const.} = k'$$

$$\frac{p^{1,38}}{p'} = \text{Const.} = k''$$

$$\frac{p^{1,07+0,092\,\mathrm{P}-0,008\,\mathrm{P}^2}}{p'} = \mathrm{K} \;\ldots\ldots \qquad (4)$$

Les résultats de ces calculs sont réunis dans le tableau IV (p se rapporte à l'eau et p' à l'éther).

TABLEAU IV.

P	p	p'	C	k'	k''	K
0,0694	0,0467	0,0227	2,06	0,96	0,64	1,59
0,1532	0,1027	0,0505	2,03	1,15	0,86	1,68
0,2725	0,1843	0,0882	2,00	1,37	1,10	1,78
0,3108	0,2068	0,1040	1,99	1,34	1.09	1,70
0,3580	0,2370	0,1210	1,96	1,37	1,13	1,69
0,6858	0,4488	0,2370	1,89	1,55	1,40	1,71
0,8360	0,5425	0,2936	1,85	1,59	1,46	1,70
0,9467	0,6120	0,3347	1,83	1,62	1,52	1,70
1,3377	0,8505	0,4872	1,75	1,68	1,64	1,70
1,6378	1,0270	0,6108	1,68	1,69	1,70	1,69
1,6740	1,0470	0,6270	1,67	1,69	1,70	1,68
2,1035	1,2952	0,8083	1,60	1,71	0,77	1,70
2,2661	1,3879	0,8782	1,58	1,71	1,79	1,70
2,8952	1,7225	1,1727	1,47	1,68	1,81	1,70
3,8225	2,2005	1,6220	1,36	1,65	1,83	1,73
4,0777	2,3370	1,7407	1,34	1,66	1,85	1,75
4,9221	2,7454	2,1767	1,26	1,62	1,85	1,76
5,3921	2,9584	2,4337	1,22	1,59	1,84	1,74
5,7706	3,1389	2,6317	1,19	1,59	1,84	1,75
6,9918	3,7001	3,2917	1,12	1,56	1,85	1,71
8,1668	4,2001	3,9667	1,06	1,52	1,83	1,59
8,8735	4,5284	4,3451	1,01	1,52	1,85	1,53
Moyennes				1,62 pour les 17 derniers chiffres	1,84 pour les 9 derniers chiffres	1,69

Il est curieux de remarquer que les grandeurs de k' et k'' acquièrent des valeurs constantes à partir d'une certaine concentration. En effet pour k' les 17 derniers chiffres sont à peu près les mêmes, tandis que pour k'' cette constance ne se vérifie que pour les 9 dernières concentrations. Seulement la dernière formule (4) conduit à un rapport K indépendant de la concentration pour tout l'intervalle des concentrations étudiées.

Partage du chlorure ferrique entre l'eau et l'éther éthylique.

Le chlorure ferrique employé a été purifié par cristallisation à l'état de sel hydraté. Pour déterminer les concentrations on prélevait une certaine quantité de la solution et on réduisait le sel ferrique à l'état de sel ferreux au moyen du zinc et de l'acide sulfurique et ensuite on dosait le fer par une solution titrée de permanganate de potassium. Pour doser le fer dans la couche éthérée on évaporait l'éther avant la réduction. La température a été de 18°. Les données expérimentales obtenues sont réunies dans le tableau V. Ici p représente la concentration de $FeCl^3$ en molécules-grammes par litre de la couche aqueuse et p' la concentration dans la couche éthérée.

TABLEAU V.

p	p'	P	C
1,017	0,00216	1,019	471 ?
1,100	0,00259	1,103	420 ?
1,217	0,00382	1,221	316 ?
1,404	0,0048	1,409	292 ?
1,420	0,0068	1,427	209 ?
1,515	0,0080	1,523	189 ?
1,504	0,0117	1,516	128
1,624	0,0163	1,640	99
1,907	0,0617	1,969	31
2,062	0,110	2,172	19
2,158	0,313	2,471	7
2,210	0,579	2,789	3,8
2,213	0,704	2,917	3,1
2,442	0,837	3,279	2,9
2,455	0,888	3,343	2,8
2,389	0,868	3,257	2,7
2,432	0,925	3,357	2,6
2,833	1,281	4,114	2,2
2,873	1,371	4,241	2,1
3,581	1,939	5,520	1,85

Ces données ne peuvent être exprimées par aucune formule algébrique. Cela provient probablement de l'incertitude des données relatives aux faibles concentrations (3 ou même 6 premiers chiffres), attendu que la détermination de très faibles quantités de fer contenu dans la couche éthérée comporte de grandes incertitudes expérimentales. Nous indiquons néanmoins toutes les données obtenues afin de montrer un exemple d'une variabilité extraordinaire du coefficient de partage avec la concentration.

Partage de l'acide propionique entre l'eau et l'éther éthylique.

Pour le partage de l'acide propionique d'une part nous avons utilisé les données de Garraud (1), que nous avons interpolées graphiquement, et d'autre part nous avons effectué quelques mesures expérimentales, qui ont confirmé complètement les chiffres de cet auteur. Les données de Garraud sont suivies de la lettre G. et les nôtres des lettres N. K. Ainsi nous avons obtenu le tableau suivant :

TABLEAU VI.

P	$p = \frac{PC}{C+1}$ (3)	$p' = \frac{P}{C+1}$	C	K	Auteur
0,5	0,169	0,331	0,51	0,38	G.
1	0,324	0,676	0,48	0,41	G.
2	0,611	1,389	0,44	0,42	G.
3	0,857	2,143	0,40	0,40	G.
3,3835	0,9427	2,4408	0,39 (2)	0,39	N. K.
4	1,143	2,857	0,40	0,40	G.
5	1,454	3,546	0,41	0,40	G.
5,3095	1,5269	3,7826	0,40	0,39	N. K.
5,4195	1,6022	3,8173	0,42	0,40	N. K.
6	1,862	4,138	0,45	0,41	G.
6,0729	1,9086	4,1643	0,46	0,42	N. K.
6,2754	1,9665	4,3089	0,46	0,39	N. K.
7	2,206	4,794	0,46	0,39	G.
Moyenne				0,40	

Comme on voit bien que tandis que le coefficient de partage C

(1) P. T. GARRAUD. Coefficient de partage des acides gras monobasiques de la série $C^nH^{2n}O^2$, *Thèse de pharmacie*, Bordeaux, 1897, p. 65-70.

(2) Pour cette concentration le coefficient de partage passe par un minimum.

(3) p se rapporte à la couche aqueuse et p' à la couche éthérée.

passe par un minimum bien prononcé, la constante K calculée d'après la formule :

$$\frac{p^{1,2-0,057\,P}}{p'} = K \; \ldots\ldots \qquad (5)$$

reste indépendante de la concentration et égale en moyenne à 0,40.

Conclusion.

L'effet global observé lors de l'étude de la répartition d'un corps entre deux dissolvants, qui se dissolvent mutuellement en certaine proportion, peut en général être exprimé par une formule de la forme :

$$\frac{p^{a+bP}}{p'} = \text{Const.} \; \ldots\ldots \qquad (6)$$

a et *b* étant des constantes.

Pour le système formé d'acide acétique, d'eau et d'éther la formule devient encore plus compliquée. Cette circonstance peut être expliquée par l'influence trop considérable exercée par l'acide acétique sur la solubilité réciproque de l'eau et de l'éther.

(26 décembre 1924.)

N° 20. — Sur les vitesses de déshydratation dans le système eau-alumine; par Marcel GUICHARD.

(7.2.1925.)

Diverses méthodes de recherches ont été mises en œuvre pour résoudre le problème posé par le système eau-alumine.

Les nombreuses mesures effectuées n'ont pas épuisé ce sujet difficile, car les conclusions des auteurs de ces études ne présentent pas un accord définitif. C'est pourquoi je crois utile d'apporter ici quelques résultats nouveaux montrant, d'une part, l'impuissance de la méthode classique de déshydratation à température constante, pour déterminer les états d'hydratation de l'alumine, d'autre part, fixant l'intérêt de la méthode de déshydratation en températures croissantes, que j'ai récemment décrite (1).

PRÉPARATION DE L'ALUMINE

J'ai retenu comme facteurs essentiels, définissant la nature des échantillons d'alumine préparés : 1° la réaction chimique donnant naissance à cet oxyde, en précisant les concentrations utilisées; 2° la température à laquelle se font la précipitation puis le lavage. Voici les indications concernant les échantillons que j'ai le plus étudiés.

Alumine préparée à froid. — I. On dissout 50 gr. d'azotate d'alumine cristallisé dans 300 gr. d'eau. On y ajoute, peu à peu, de

(1) *Bulletin*, 1925, t. 37, p. 63.

l'ammoniaque pure décarbonatée par la chaux et filtrée. La température est maintenue inférieure à 22° durant toute la préparation. Le précipité est lavé complètement sur filtre et essoré. On le laisse ensuite à l'air à la température ordinaire durant six mois. Il contient alors 53,8 d'eau pour 100 d'alumine anhydre.

II. On dissout 50 gr. d'azotate d'alumine dans quatre litres d'eau : on y ajoute lentement de l'ammoniaque pure. On filtre et essore le précipité. On le délaye dans un litre d'eau froide, on filtre et essore; on reproduit encore trois fois cette série d'opérations. On laisse enfin l'alumine pendant 24 heures à l'air, à la température ordinaire. Elle paraît alors sèche; sa teneur en eau est de 65 d'eau p. 100 d'alumine anhydre.

Alumine préparée à chaud. — III. Cet échantillon a été préparé en même temps que l'alumine I, par l'action de l'ammoniaque pure, décarbonatée, sur l'azotate d'alumine dissous. Mais, après le lavage complet, cette alumine a été maintenue en suspension, dans l'eau bouillante, pendant dix heures. On a abandonné ensuite le précipité au contact de l'air pendant six mois. Après ce temps, il contient 48 d'eau pour 100 d'alumine anhydre.

IV. Après avoir précicipité de l'azotate d'alumine par de l'ammoniaque, on a redissout le précipité dans une solution de soude : en ajoutant juste la quantité nécessaire d'acide sulfurique au dixième, on précipite de nouveau l'alumine. Pour effectuer son lavage, on l'a délayée dans l'eau bouillante puis essorée et on a répété encore deux fois ce délayage suivi d'essorage. Finalement, on la laisse sécher à l'air pendant 24 heures. Elle contient alors 58 d'eau pour 100 d'alumine anhydre (1).

Impuretés des alumines. — Tous les lavages effectués sur les échantillons ainsi préparés ont été poursuivis au delà du point où l'on cesse de constater dans l'eau de lavage la présence des substances ayant servi à la préparation. Mais il est bien connu que le précipité colloïdal ne peut acquérir une pureté parfaite. Le moyen le plus sûr pour le montrer est dans la destruction du colloïde; une élévation de température suffisante contracte ce colloïde et les impuretés s'en séparent alors plus aisément. C'est ainsi que lorsqu'on chauffe dans le vide les échantillons d'alumine préparés comme je l'ai indiqué, on observe d'ordinaire d'une part un léger sublimé, d'autre part un dégagement gazeux appréciable. Pour prendre un exemple, l'alumine II chauffée à 500° donne, pour 0gr,350, 1cc,1 de gaz dont 1 cc. est absorbable par la potasse et se trouve formé d'anhydride carbonique. Une partie de ce gaz est réabsorbé pendant le refroidissement de l'alumine. Je n'ai pas actuellement méthodiquement recherché l'origine de ce gaz carbonique fixé sur l'alumine.

(1) Notons ici que :

$Al^2O^3 3H^2O$	renferme	52,9	d'eau pour 100	d'alumine anhydre.
$Al^2O^3 2H^2O$	—	35,2	—	—
$Al^2O^3 H^2O$	—	17,6	—	—

INSUFFISANCE DE LA MÉTHODE DE DÉSHYDRATATION A TEMPÉRATURE CONSTANTE POUR L'ÉTUDE DU SYSTÈME EAU-ALUMINE.

Le premier problème consiste à rechercher les hydrates définis. Convaincu, à priori, de l'insuffisance de la méthode qui consiste à obtenir un poids constant à température constante, j'ai pourtant effectué quelques mesures, *soit dans le vide sec, soit dans l'air, à diverses températures.*

Pour effectuer *la déshydratation dans le vide*, à la température ordinaire, j'ai placé l'alumine dans un petit tube pouvant entrer lui-même dans un autre tube contenant, dans une partie voisine, un excès d'anhydride phosphorique. Le vide peut être fait rapidement dans l'appareil au moyen d'une pompe rotative à mercure. L'appareil est ouvert chaque jour, après avoir ramené la pression à 76 cm., et le tube contenant l'alumine est rapidement pesé ; on le replace aussitôt dans le vide pour continuer sa déshydratation.

La fig. 1 donne une partie de la courbe des poids successifs

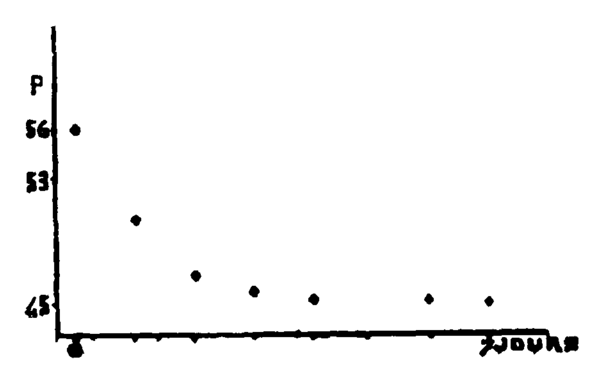


Fig. 1. — Déshydratation de l'alumine II dans le vide sec. P, poids d'eau pour 100 d'alumine anhydre ; 52,9 correspond à $3H^2O$. L'expérience porte sur 4gr,269.

pris ainsi à 18°, dans le vide phosphorique, par une alumine préparée à froid (II).

Sa teneur en eau est passée de 65 d'eau pour 100 d'alumine anhydre, à 45. La formule $Al^2O^3 3H^2O$ exige 52,9 ; rien n'indique sur la courbe l'existence de ce composé. La teneur de 45, pour laquelle l'expérience a été arrêtée était très près d'une valeur limite pour les conditions de l'expérience, ainsi que l'indique la forme de la courbe. La variation de poids, en 24 heures, à la fin de l'expérience, était de 1/1000.

La déshydratation au contact de l'air peut se faire aux températures les plus diverses, maintenues constantes. J'ai indiqué qu'en six mois, à 15°, on arrivait, pour l'alumine I, préparée à froid à la teneur de 53,8 d'eau pour 100 d'alumine anhydre ; pour l'alumine III, préparée à 100°, la teneur finale est de 48. Ces nombres ne correspondent à aucune formule simple.

On peut effectuer des déshydratations plus rapides, à températures plus élevées et l'on peut bien mettre en évidence l'allure du

phénomène, en opérant avec la balance à compensation hydrostatique que j'ai décrite (1), et en partant de petites quantités. Chauffons donc de l'alumine, en déterminant ainsi, à chaque instant, son poids et sa température. Maintenons la température constante, à un degré arbitrairement choisi, pendant le temps nécessaire pour ne plus avoir de variation appréciable du poids de l'alumine. A ce moment, faisons croître la température jusqu'à un nouveau degré arbitraire que nous maintiendrons également constant jusqu'à ce que l'alumine ne change plus sensiblement de poids, et ainsi de suite, le résultat total pourra se représenter par un diagramme tel que celui de la fig. 2. Les abscisses donnent les temps, les

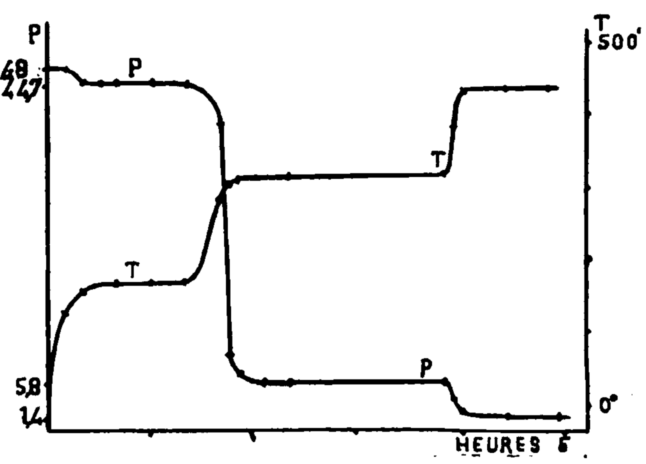


Fig. 2. — Déshydratation de l'alumine III à diverses températures. P, poids d'eau pour 100 d'alumine anhydre. L'expérience porte sur 0gr,225. Les petites bornes transversales représentent les points observés.

ordonnees de droite indiquent les températures, et la courbe TT figure l'accroissement discontinu de la température, avec arrêts à certains degrés arbitraires; les ordonnées de gauche donnent les poids successifs de l'alumine. On voit de suite qu'à chaque palier de la courbe des températures correspond exactement un palier de la courbe PP des poids, ce qui revient à dire que pour chaque température constante, prise arbitrairement, on arrive rapidement à un poids constant.

Les nombres suivants ont été obtenus avec l'alumine III, dans deux expériences dont une seule est représentée sur la figure.

A 18°,	on arrive à	48	d'eau pour 100	d'alumine anhydre
A 170	—	44,7	—	—
A 251	—	11,6	—	—
A 320	—	5,8	—	—
A 430	—	4,4	—	—
A 440	—	1,1	—	—
A 800	—	0	—	—

(1) *Bulletin*, 1925.

Dans d'autres expériences, d'autres nombres encore ont été obtenus, par différents auteurs et par nous-mêmes. Tous ces nombres représentent des poids constants réalisés à températures constantes.

Il faut ici remarquer que, dans les expériences de ce genre, le temps durant lequel on observe la constance du poids est arbitrairement choisi, de sorte que, si une observation d'une heure était remplacée par une autre d'un mois, le poids limite pourrait être modifié; mais la forme de la courbe des poids montre que cette limite ne serait que peu abaissée dans chaque essai et chaque température conduirait toujours à un poids limite particulier, pour les conditions de l'observation.

L'expérience fournit donc cette conclusion que *si l'on maintient un échantillon d'alumine successivement à une infinité de températures fines, il prendra une infinité de poids constants.*

Est-il légitime, en présence de telles données, d'élaborer un grand nombre de formules développées représentant autant d'anhydrides partiels d'un hydrate normal initial? On pourrait adopter un tel point de vue, souvent proposé, s'il était appuyé par des considérations d'un tout autre ordre, par exemple sur l'existence de variations discontinues dans les propriétés de tous ces pseudo hydrates définis. Au reste, ces arguments n'existant pas, l'autre interprétation possible de tels phénomènes est tout à fait satisfaisante, c'est l'intervention des phénomènes physiques d'adsorption, sur lesquels on a déjà insisté.

La loi d'adsorption superficielle de la vapeur d'eau par l'alumine divisée est, comme pour tous les phénomènes analogues, de la forme :

$$c = a\sqrt[n]{p}$$

(c teneur en eau à T sous une pression de vapeur p; a constante; n constante probablement supérieure à 2)

Il résulte de cette équation qu'une alumine portée à T°, perdant progressivement de l'eau, la pression d'équilibre de cette vapeur d'eau décroît très rapidement; la vitesse de déshydratation qui est fonction de cette pression devient elle-même bientôt très faible, l'expérience donne alors une vitesse nulle pour la durée arbitraire pour l'observer.

A T>°, un phénomène ayant la même allure se reproduit, et ainsi de suite.

Il est bien évident que le solide d'où s'échappe ainsi de l'eau adsorbée peut aussi bien être un hydrate défini qu'un corps anhydre; il est certain aussi qu'en même temps que de l'eau adsorbée, il peut s'échapper, daus certains cas, de l'eau combinée, par suite de la destruction d'un premier hydrate; le phénomène complexe qui se produit ainsi s'enregistre naturellement sur la courbe des vitesses de déshydratation et il est possible qu'une analyse approfondie de la forme de ces courbes puisse fournir quelque renseignement utile.

Le plus souvent, au moins pour les expériences à basse tempé-

rature, à partir d'alumines précipitées, tous les hydrates successifs étant, s'ils existent, plus ou moins colloïdaux, contiennent, outre leur eau combinée, de l'eau adsorbée et, *lorsqu'on est arrivé à un poids constant*, *la teneur totale en eau*, fournie par les pesées, n'a toujours *aucune signification chimique précise*.]

En présence de cette impossibilité, non seulement de déterminer la composition des hydrates définis d'alumine, mais même de déceler leur existence, par l'emploi de la méthode des poids constants, à températures constantes, j'ai examiné ce que donnait la méthode que j'ai proposée : la déshydratation en températures régulièrement croissantes.

LA DÉSHYDRATATION DE L'ALUMINE EN TEMPÉRATURES CROISSANTES.

Ici, l'on fait croître la température d'une façon très progressive, sans aucune discontinuité. Simultanément, on mesure les poids successifs pris par l'alumine, sans interrompre la déshydratation. Nous portons encore sur les diagrammes : en abscisses le temps; en ordonnées, à droite les températures, ce qui permet de tracer la courbe TT des températures successives; en ordonnées, à gauche les teneurs en eau, ce qui permet de tracer la courbe PP de déshydratation progressive.

Or, en réalisant de nombreuses expériences, les faits conduisent à deux types de diagrammes, suivant que les mesures portent sur des alumines préparées à la température ordinaire ou sur des alumines soumises à la température de 100°.

Premier cas. Alumines préparées à la température ordinaire. — Nous donnons, pour exemple, un diagramme fourni par l'alumine I; ce diagramme a été reproduit plusieurs fois; l'alumine II, préparée comme cela a été indiqué, et cette même alumine, après déshydratation partielle, dans le vide, ont de même donné, dans des expériences répétées des diagrammes semblables. Tous les diagrammes fournis par des alumines préparées à froid sont ainsi caractérisés, pour une ascension régulière de la température, par *un ralentissement* dans la déshydratation, placé entre 150° et 200° et entre $3H^2O$ et $2H^2O$ (*fig.* 3).

Second cas. Alumine préparée à 100°. — J'ai soumis à la même technique les échantillons d'alumine III et IV préparés à la température de 100°, c'est-à-dire ayant subi, plus ou moins longtemps, le contact de l'eau bouillante. Cinq expériences répétées sur de tels échantillons ont donné des diagrammes absolument analogues à celui que je donne, pour exemple, dans la fig. 4; la température croissant régulièrement, suivant une courbe TT, la composition de l'alumine suit la courbe PP; on voit que la déshydratation a, pour les basses températures, une vitesse nulle; cette vitesse s'accroît, puis décroît et s'annule de nouveau lorsqu'on arrive à la siccité complète. Il n'y a ici *aucun palier intermédiaire*, quelle que soit la teneur en eau initiale.

Une alumine, calcinée à 350°, puis mouillée et séchée ensuite à l'air donne encore un diagramme du même type.

Interprétation des diagrammes. — J'ai discuté, dans une note



Fig. 3. — Déshydratation en températures régulièrement croissantes des alumines préparées à froid.
Poids mis en expérience : alumine I : 0gr,515.

antérieure ce que l'on devait obtenir dans la méthode de déshy-

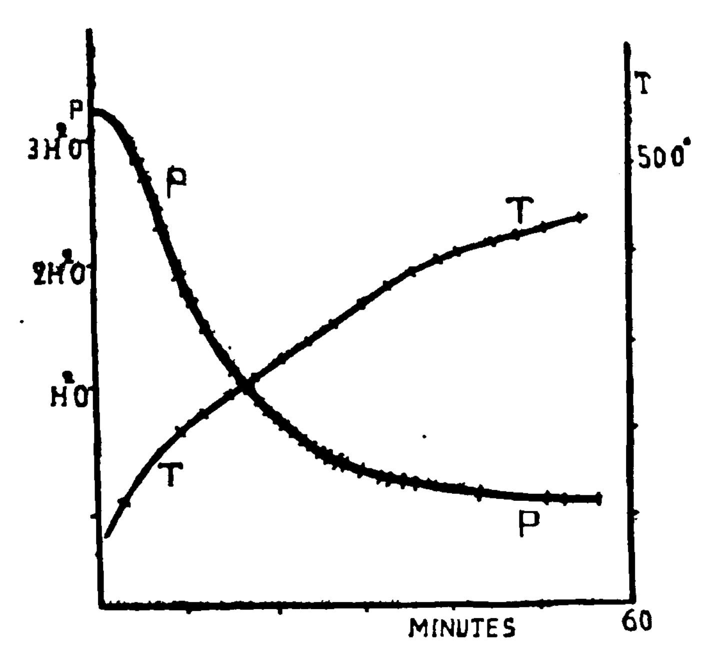


Fig. 4. — Déshydratation en températures régulièrement croissantes des alumines préparées à 100°.
Poids mis en expérience : alumine IV : 0gr,274.

dratation en températures croissantes et j'ai donné les deux types extrêmes, celui de la destruction d'hydrates définis (phosphates

de soude) et celui de la dessiccation d'une substance simplement humide (alumine calcinée).

L'alumine préparée à 100° se conduit comme l'alumine calcinée et doit donc être exempte d'hydrates définis. C'est un colloïde dont la grande surface retient de grandes quantités d'eau adsorbée.

L'alumine préparée à froid manifeste, au contraire, l'existence d'une cause de perturbation dans l'élimination de l'eau. Outre le départ de l'eau adsorbée, qui devrait être régulier, on est en présence du départ de l'eau combinée formant un hydrate défini. A basse température, cet hydrate a une tension très faible; celle-ci croît avec la température, et le départ de l'eau combinée s'accélère considérablement. Cet hydrate étant détruit, l'hydrate inférieur ayant une tension beaucoup plus faible, le départ d'eau ne correspond, dans un certain intervalle, qu'à l'eau adsorbée. A plus haute température, le second hydrate a pris une tension de vapeur suffisante pour accélérer de nouveau la vitesse du départ de l'eau. Le palier ou le pseudo palier observé ne peut être que la preuve de l'intervention, pendant certaines périodes de la déshydratation, de systèmes univariants dus à l'existence d'hydrates définis.

Avant et après ce pseudo palier, on serait en présence de la dissociation d'un hydrate.

Dans le cas de la figure, le pseudo palier étant entre $3H^2O$ et $2H^2O$, on est conduit à conclure que l'hydrate à $3H^2O$ de l'alumine initiale s'est dissocié très rapidement, entre 50° et 100° (1); puis, l'hydrate obtenu, probablement à $2H^2O$, est resté stable dans un intervalle d'une centaine de degrés; ensuite, a commencé sa destruction qui s'est accélérée à partir de 200°. Aucun autre hydrate n'est ici indiqué.

En même temps que ces destructions d'hydrates s'est poursuivi le départ de l'eau adsorbée sur leur surface. Le pseudo palier ne peut être juste au niveau de la composition $2H^2O$, précisément parce que la portion d'eau qui n'est qu'adsorbée vient fausser la composition de l'hydrate qui, par suite, ne peut être connue avec certitude. Cet écart de composition observé par rapport à la composition exacte de l'hydrate peut être sans doute très variable d'une préparation à l'autre, puisqu'il dépend avant tout de la grandeur de la surface sur laquelle l'eau est adsorbée. Une alumine contractée ou une alumine cristallisée, par suite des conditions de la préparation, devra conduire exactement à l'hydrate intermédiaire dont l'existence est nettement marquée sur la courbe de la figure 3.

Conclusions.

Je crois pouvoir tirer de ces recherches les conclusions suivantes :

1. — La méthode classique, par laquelle on a déterminé le nombre et la nature des hydrates, par la recherche d'un poids constant à température constante, peut conduire à des erreurs; elle ne doit absolument pas être employée pour l'étude des préci-

(1) Dans le vide à sec, déjà à 18°, cette dissociation paraît être très rapide (*fig.* 1).

pités d'oxyde gélatineux dans lesquels les phénomènes physiques d'adsorption remplacent ou masquent les phénomènes chimiques de combinaison.

2. — La méthode que j'ai proposée étudie la vitesse de déshydratation en température régulièrement croissante; elle permet de différencier le départ de l'eau combinée de celui de l'eau adsorbée.

3. — Elle conduit à conclure que dans l'alumiue précipitée, l'eau peut être soit en partie combinée, et en partie adsorbée, soit en totalité adsorbée.

4. — Les alumines précipitées à froid manifestent nettement au cours de leur déshydratation en température régulièrement croissante un hydrate initial, puis un autre. Ces deux hydrates qui, d'ailleurs portent nécessairement un excès d'eau adsorbée, doivent être à $3H^2O$ et à $2H^2O$.

5. — Les alumines préparées ou maintenues à 100° dans l'eau bouillante ne renferment, d'après leur diagramme de déshydratation, que de l'eau adsorbée, à l'exclusion de tout hydrate défini.

6. — La catalyse déshydratante, que l'on réalise si heureusement à l'aide de l'alumine, se fait à une température telle qu'il n'y a aucune raison de penser que des hydrates déllnis puissent y jouer un rôle quelconque.

Cette catalyse paraît être uniquement sous la dépendance de phénomènes d'adsorption.

Ce point de vue de la catalyse déshydratante est d'ailleurs celui qui m'a conduit à l'étude de l'hydratation de l'alumine, et je compte pouvoir fournir de nouvelles données conduisant à l'explication des phénomènes catalytiques produits par l'alumine, en approfondissant le rôle qu'y joue l'adsorption.

Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Paris.

N° 21. — Tensions partielles des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique à 50°; par N. C. YANNAKIS,

(2.12.1924.)

I. — Aperçu des méthodes existantes.

Les méthodes déjà utilisées pour la mesure des tensions partielles des solutions d'acide chlorhydrique sont des méthodes statiques ou dynamiques. A notre connaissance, la *méthode statique* n'a été employée que par Dolezalek (1) qui l'a appliquée à l'étude des solutions concentrées : il saturait un volume d'air d'environ 500 cc. avec de la vapeur à analyser, en y agitant la solution qu'il retirait ensuite et la remplaçait par de la soude titrée ayant approximativement la même tension de vapeur que la tension partielle supposée de l'eau dans le mélange gazeux; la dépression qui résultait de l'absorption de l'acide était compensée par un nouveau volume d'alcali dont la mesure donnait le volume absorbé. Si v est ce

(1) *Zeit. physik. Ch.*, 1898, t. 23, p. 321.

volume, V celui de l'enceinte, π la pression partielle cherchée, b la pression atmosphérique, ou a : $\pi = b\frac{v}{V}$. Les causes d'erreur principales sont la tension de vapeur de la solution alcaline et les pertes de gaz HCl pendant les transvasements; l'auteur indique que la première peut atteindre quelques unités pour cent, et ne donne aucun ordre de grandeur pour la seconde. L'incertitude de principe sur les tensions de solutions alcalines employées, et la difficulté d'emploi dans toute l'étendue des concentrations puisque, aux solutions diluées les volumes à mesurer sont trop petits par rapport aux erreurs, nous ont fait renoncer à utiliser cette méthode.

Les méthodes *dynamiques* peuvent se diviser en trois catégories : méthodes par saturation d'un gaz, méthodes par ébullitiou, méthodes par détermination du point de rosée.

Dans les *méthodes par saturation de gaz*, un gaz sec et sans action chimique barbote dans la solution et s'y sature de vapeur qu'il entraîne plus loin dans des absorbeurs tarés dont l'augmentation de poids donne la masse totale de vapeur; la concentration de celle-ci est déterminée par des procédés variant suivant les auteurs : ainsi Gahl (1) mesure la variation de conductivité de 1 cc. d'eau dans laquelle barbote le gaz chargé de vapeur; Allan (2) et Dolezalek (3) faisaient absorber l'acide dans une solution alcaline titrée et l'eau par de l'anhydride phosphorique; le titrage en retour de l'alcali et l'augmentation de poids de l'ensemble des absorbeurs donnaient la composition. Connaissant d'autre part le volume de gaz employé et admettant que la vapenr suit les lois de Mariotte et de Dalton, on a des éléments suffisants pour calculer les tensions partielles de chaque constituant, mais, en réalité, ces auteurs n'ont donné que les tensions partielles de l'acide chlorhydrique.

Bates et Kirchman (4) ont repris les expériences de Gahl et de Dolezalek par des procédés plus perfectionnés et une modification de la méthode qui dispense de la mesure précise du volume du gaz.

Au sujet des *méthodes par ébullition* le seul travail sur l'acide chlorhydrique est celui de lord Rayleigh (5). Ce savant a mesuré les compositions de la vapeur des acides bouillant sous la pression atmosphérique en en distillant une quantité assez forte dans un condenseur refroidi et déterminant leur densité; il calculait la composition des solutions correspondantes, du poids et de la composition de la vapeur distillée; les vapeurs concentrées étaient analysées chimiquement; la précision du procédé ayant été trouvée médiocre, lord Rayleigh a préféré déduire leur composition de la variation de poids de la solution. En concluant, il se déclare peu satisfait des résultats.

La méthode par ébullition isotherme a été appliquée aux mélanges

(1) *Zeit. physik. Ch.*, 1900, t. **33**, p. 200.
(2) *Journ. of phys. Ch.*, 1898, t. **2**, p. 120.
(3) *Loc. cit.*
(4) *Am. chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 1991.
(5) *Phil. Mag.* (6), 1902, t. **4**, p. 521.

de liquides organiques par de nombreux auteurs, notamment par Carveth (1), Zawidzki (2) et Schreinemakers (3). On prélève une petite quantité de vapeur, émise par le liquide en ébullition, dans un condenseur refroidi et on en détermine la composition par un procédé quelconque physique ou chimique.

Le résultat exprimé en nombre de molécules de chaque composant pour une molécule du mélange, multiplié par la tension totale mesurée dans la même expérience avant la distillation donne la tension particlle.

La méthode de *détermination du point de rosée* n'a pas été appliquée à l'acide chlorhydrique, mais à l'acide bromhydrique dont les solutions, tout en étant moins volatiles, ont des propriétés très voisines de celles de l'acide chlorhydrique. MM. Carrière et Cerveau (4) ont mesuré séparément les points d'ébullition des solutions et les points de rosée des vapeurs de cet hydracide sous la pression atmosphérique; le point de rosée est la température indiquée an sommet du réfrigérant surmontant le ballon chaudière, dans lequel bout la solution en étude, à l'endroit où apparaissent les premières traces de condensation; la composition de la vapeur qui passe est la composition du point de rosée.

Dans toutes ces méthodes, la difficulté principale provient de la grosse différence de composition entre la vapeur et le liquide : cette différence caractérise tous les acides forts. Les conditions parfaites d'équilibre sont, de ce fait, difficiles à atteindre. En général, on s'en approche en compliquant l'appareil et augmentant beaucoup ses dimensions comme ce fut le cas de MM. Bates et Kirchman dont l'appareil occupait toute une salle.

Si l'on emploie une méthode d'ébullition on devra, en principe, s'astreindre à distiller une quantité de vapeur aussi petite que possible par rapport à la masse totale de la solution, autrement la correspondance entre les deux phases n'est pas bien définie.

Si l'on emploie une méthode hygrométrique, il faut prendre comme point de rosée une température infiniment voisine de celle pour laquelle apparait la buée, mais non cette température elle-même, car la petite quantité de liquide qui se forme absorbe fortement le constituant le plus volatil de la vapeur; d'ailleurs la limite de la zone de rosée doit être immobile, d'où la régularité de l'ébullition est indispensable.

Le procédé d'analyse de la vapeur est aussi susceptible d'erreurs si l'on veut s'en servir non seulement pour le calcul de la tension partielle de l'acide, mais aussi pour celle de l'eau. Dolezalek a signalé les grosses erreurs (30-40 0/0) que comporte cette dernière, qu'il attribuait à l'absorption de gaz tonnant par l'anhydride phosphorique qui servait à la séparation de l'eau. Bates et Kirchman ont préféré utiliser pour la tension de l'eau, des données obtenues par

(1) *Journ. of phys. Ch.*, 1899, t. 3, p. 193.
(2) *Zeit. physik. Ch.*, 1900, t. 35, p. 129.
(3) *Ibid.*, 1900, t. 35, p. 459.
(4) *C. R.*, t. 177, 1923, p.

une autre voie; Lord Rayleigh a également constaté la médiocrité des résultats aux fortes concentrations.

L'incertitude des résultats provient de ce que la quantité d'eau contenue dans la vapeur est toujours dosée par différence entre le poids total de la vapeur et de l'acide déterminé par l'analyse; les erreurs de ces deux mesures s'ajoutent pour donner l'erreur sur la quantité d'eau et l'erreur relative augmente rapidement lorsque la quantité absolue d'eau diminue. Ainsi dans une vapeur à 80 0/0, la détermination volumétrique de l'acide peut comporter facilement une erreur de 1 0/0, l'erreur correspondante pour l'eau est de 4 0/0; dans une vapeur à 90 0/0 elle atteint 10 0/0; et cela sans préjudice des erreurs propres à la nature des expériences et mentionnées plus haut. Dans l'exposé de notre technique, nous décrirons comment nous avons atténué la difficulté.

Nous avons fini par adopter la méthode par *ébullition à température constante*, laquelle présente sur celle par saturation de gaz l'avantage de donner une mesure directe de la tension totale et, par là, rendre possible une comparaison avec la méthode statique; en outre, les expériences sont beaucoup moins longues, la quantité de vapeur fournie dans un temps déterminé étant plus grande à l'ébullition que lorsque le liquide est simplement traversé par un gaz. Enfin, l'ébullition agite constamment le liquide et assure ainsi l'uniformité de concentration dans toute la masse.

II. — Détermination de la pression totale.

Dans toute expérience d'ébullition il faut d'abord éviter la surchauffe : pour que la pression lue sur le manomètre, au moment de l'ébullition, représente bien la tension de vapeur du liquide, il faut qu'il n'y ait aucun retard à l'ébullition, sinon cette pression est inférieure à la tension réelle. Pour se prémunir contre cet inconvénient on emploie, en général, divers dispositifs producteurs de gaz en quantité très faible par rapport au volume de vapeur produite ou plus exactement présentant une très grande surface sous un volume négligeable par rapport à celui de la vapeur (Gernez)(1). Les billes, tubes de verre capillaires, morceaux de ponce ou de platine, etc., assurent une ébullition régulière, mais s'épuisent vite et sont, de ce fait, impropres à des expériences de longue durée (1 heure à 1 h. 1/2 environ), ou alors il faut en employer de grosses quantités et le volume disponible pour le liquide diminue, ce qui entraîne une variation plus rapide de sa composition pendant que l'on distille pour recueillir la vapeur.

Le bouilleur par surchauffe locale est formé d'un fil de platine court et fin, porté à l'incandescence par un faible courant et plongé dans le liquide; il serait, peut-être, le plus commode de tous si la surchauffe locale n'avait l'inconvénient de fausser légèrement les indications de température, même lorsque le réservoir du thermomètre se trouve dans la vapeur (2) (Kohnstamm).

(1) *Ann. Chim. Phys.* (5), 1875, t. 4, p. 335.

(2) D'après Kuenen, *Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen*, p. 12.

Dans les distillations sous pression réduite, on emploie beaucoup un capillaire en communication avec l'extérieur et débouchant au fond du liquide, ce procédé donne toujours la même quantité de gaz, quel que soit le degré de surchauffe; si l'on veut en faire un réglage il n'est pas commode du tout et manque de sensibilité.

Nous avons finalement adopté le bouilleur électrolytique utilisé tout d'abord par Raoult dans ses premières mesures ébullioscopiques (1). Deux petits fils de platine sont soudés, aussi rapprochés que possible, au fond du ballon-chaudière. On établit entre eux une faible différence de potentiel que l'on augmente progressivement en même temps que l'on lit les indications d'un milli-ampèremètre placé en série et que l'on observe l'ébullition. Dans la région des faibles différences de potentiel, l'intensité varie faiblement, l'ébullition est irrégulière et se fait par grosses bulles espacées : le bouilleur ne fonctionne pas; au voisinage de 1v,2, l'intensité commence à augmenter rapidement, l'ébullition est régulière et porte sur une large région autour des électrodes. La valeur de 1v,2 correspond aux solutions diluées, elle diminue lorsque la concentration augmente, on règle la d. d. p. à une valeur légèrement inférieure que l'on obtient par tâtonnement en observant en même temps l'allure de l'ébullition et la limite de condensation des vapeurs dans le réfrigérant. On s'arrange pour que cette différence de potentiel reste constante pendant toute la durée de la mesure; l'intensité devient constante aussi, après une période de décroissance préliminaire de l'ordre de 0,0005 amp.; elle produit une décomposition électrolytique négligeable. Le réservoir du thermomètre au 5e de degré, est placé au-dessus des électrodes : il est ainsi constamment entouré de vapeur en contact avec le liquide.

Ce réglage était toujours fait pour une tension de vapeur correspondant à 51-51°,5, de sorte que pour ramener à 50° il suffisait d'évacuer l'appareil d'une quantité convenable et ajuster ensuite la pression à la valeur correspondant à cette température : ceci était réalisé au moyen du manostat dont nous parlerons au chapitre II.

Le ballon-chaudière est plongé dans un thermostat réglé à 2° au-dessus de la température des expériences. Il est surmonté d'un réfrigérant ascendant dans lequel les vapeurs se condensent et retombent dans le liquide dont la composition reste ainsi constante; mais cela n'est possible que pour les solutions à gauche du minimum de tension dont les vapeurs sont pauvres en acide; pour celles qui se trouvent à droite de ce minimum, le réfrigérant ne suffit plus pour condenser entièrement les vapeurs, car la tension partielle d'acide des solutions qu'elles donnent par condensation, est de plus en plus considérable; du gaz chlorhydrique passe dans le reste de l'appareil et la concentration de la solution bouillante varie constamment; cette variation est accusée par une diminution continue de la tension de vapeur.

Pour tourner cette difficulté caractéristique, nous avons réglé la température du thermostat à 0°,2-0°,4 au-dessus de 50° pour les solutions concentrées; ainsi, lorsque l'évacuation progressive de

(1) *C. R.*, 1878, t. **87**, p. 167.

l'appareil provoque l'ébullition, celle-ci se fait presque immédiatement à 50° et il n'est pas besoin de continuer à pomper pour abaisser la température d'ébullition initiale à 50°; la principale cause de variation de concentration du liquide est supprimée.

La pression immédiatement observée au début de l'ébullition, correspond très approximativement à la concentration initiale de la solution, l'erreur relative de surchauffe perd beaucoup de son importance dans le cas des solutions concentrées, d'abord à cause de la faible différence de température entre la chaudière et le thermostat, ensuite parce que les tensions sont bien plus élevées et l'erreur absolue qui est constante est divisée par des nombres croissants.

La pression est indiquée par un manomètre et un baromètre placés côte à côte dans la même cuvette. Les lectures sont faites au cathétomètre.

Dans la figure 1, on peut voir l'appareil entier avec le dispositif de prélèvement de la vapeur et l'ensemble manostatique.

III. — Détermination de la composition de la vapeur.

Pour que la composition de la vapeur soit bien définie, il faut d'abord que celle-ci soit prélevée au voisinage immédiat de la surface du liquide bouillant, car là seulement sont satisfaites les conditions d'équilibre entre les deux phases; on doit, cependant, éviter que des gouttelettes de liquide ne soient entraînées en même temps que la vapeur, ce qui fausserait complètement l'analyse; en donnant à la partie du tube à distiller voisine du ballon, une direction convenable, on oblige les gouttes à heurter sa paroi supérieure et à retomber ensuite dans le liquide sans qu'il leur soit possible de s'engager dans la région montante.

Toute condensation prématurée de la vapeur doit, naturellement, être évitée : la partie du tube comprise entre le thermostat et le condenseur est chauffée à une température légèrement supérieure à la température d'ébullition de la solution.

Ainsi que nous l'avons montré plus haut le *dosage de l'eau* a une grosse importance au point de vue précision des résultats. Pour éviter les inconvénients du dosage par différence, il faudrait évidemment faire un dosage direct, donc opérer préalablement une séparation complète de l'eau et de l'acide au moyen d'absorbants appropriés. Ceci est très difficile, les absorbants de l'eau tels que l'anhydride phosphorique ou l'acide sulfurique le sont aussi un peu pour l'acide chlorhydrique; le premier est même attaqué nettement, et l'acide sulfurique donne de la chlorhydriue sulfurique. *A priori*, on peut prévoir que l'eau en présence d'acide chlorhydrique et d'uu autre corps très hygroscopique, doit se partager entre les deux, mais elle ne doit jamais s'associer intégralement avec l'un ou l'autre.

Il reste donc la solution moyenne qui consiste à amener toute l'eau à une concentration pour laquelle le dosage par différence est plus précis : on fait passer la vapeur dans un condenseur taré, refroidi à quelques degrés au-dessous de 0° ; toute l'eau se condense

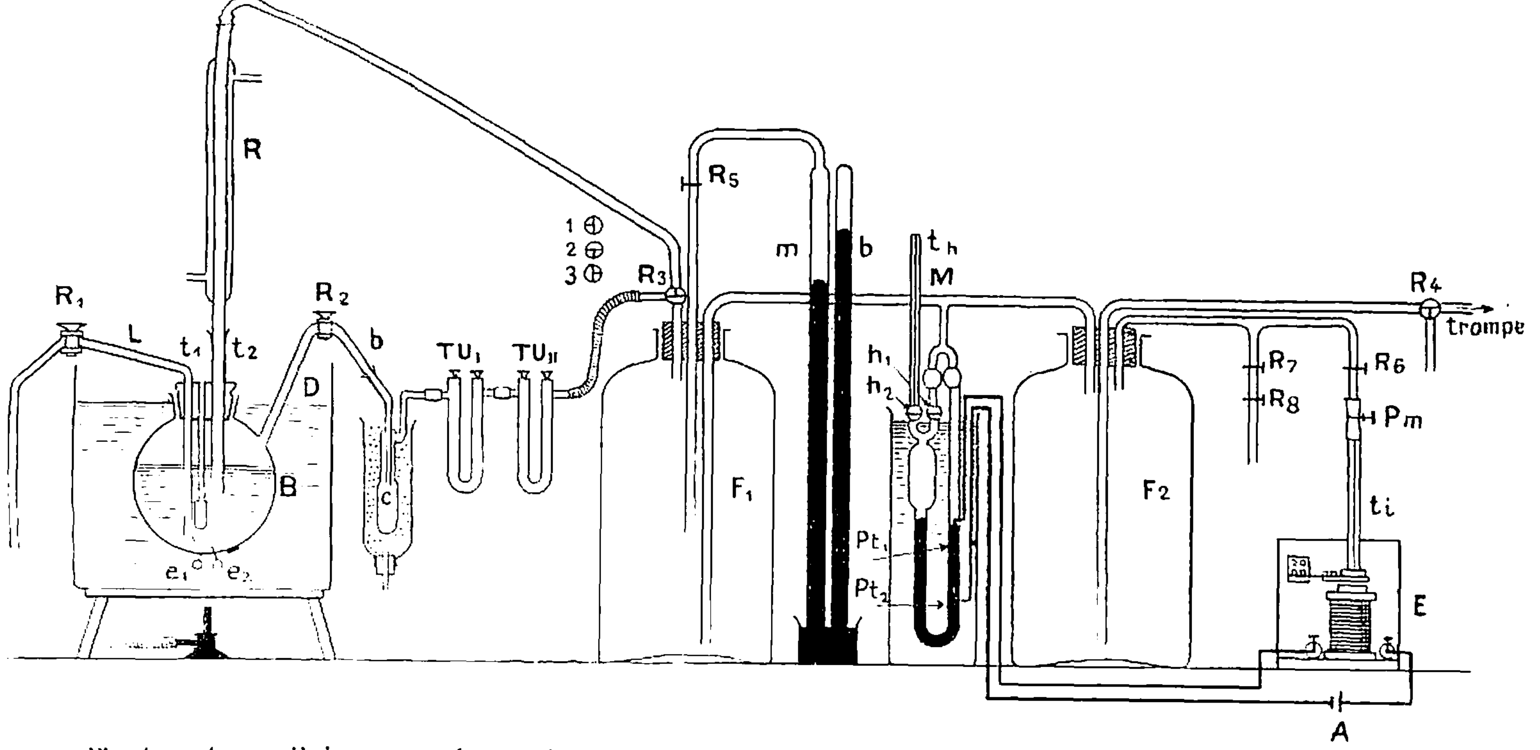


Fig. 1. — Appareil de mesure des tensions de vapeur totales et partielles des solutions d'acide chlorhydrique.

B ballon chaudière.
e_1 e_2 électrodes d'ébullition.
t_1 tube à thermomètre.
t_2 *tube du réfrigérant.*
R réfrigérant.
L tube pour extraire ou introduire les *solutions.*
D tube à distillation.
R_1 R_2 R_2 R_6 R_7 R_8 robinets à voie unique.
R_3 R_4 robinets à voie latérale.
C condenseur.
TU_1 TU_2 tubes pleins de zinc.
F_1 volant pneumatique de chaudière (6 litres).
m manomètre.
b baromètre.
M dérivation du régulateur de pression.
V *capacité de réglage.*
h_1 h_2 robinets.
Pt_1 Pt_2 bornes de circuit de l'électroaimant.
th tube capillaire.
F_2 volant pneumatique de manostat (6 litres)
Pm pince à vis.
ti tube capillaire.
E électroaimant.
A accumulateur.

en dissolvant une petite partie de l'acide pour former une solution à 40-50 0/0 d'acide, tandis que l'excès gazeux de celui-ci est absorbé plus loin par un corps approprié. Il n'y a pas de transport de vapeur d'eau du condenseur à l'absorbeur, car la tension partielle de l'eau, dans une solution aussi concentrée et refroidie au-dessous de 0°, est négligeable. La pesée du condenseur et l'analyse de son contenu donnent la quantité d'eau totale dans la fraction prélevée. Celle de l'acide est déduite du titrage de la solution condensée et de la pesée des absorbeurs.

Nous avions, tout d'abord, essayé d'absorber l'acide gazeux par de la soude en morceaux, l'emploi d'une lessive alcaline ou simplement d'eau dans laquelle il y aurait eu barbotage du gaz à absorber, étant proscrit à cause des différences de pression qui se seraient établies de part et d'autre du barboteur; ces différences auraient nécessité des corrections de pression incertaines. Il fallait donc employer des absorbants solides.

Les alcalis caustiques placés en morceaux dans des tubes en U ont été impropres à l'absorption de fortes quantités d'acide (2-3 gr.) : secs, ils sont insuffisants, le débit d'acide étant trop élevé pour permettre une absorption totale; légèrement humectés, ils sont beaucoup plus efficaces, mais se recouvrent rapidement d'un enduit sirupeux de chlorure de sodium, lequel supprime le contact direct entre le gaz et l'absorbant et obstrue les tubes quelle que soit leur largeur. Nous avons, alors, essayé l'absorption par un métal qui serait transformé partiellement en chlorure avec dégagement d'hydrogène; l'augmentation de poids aurait donné le poids de chlore fixé. Le zinc, légèrement humecté d'eau, a donné d'excellents résultats : dans des expériences préliminaires à la pression atmosphérique, nous faisions bouillir de l'acide chlorhydrique à 37 0/0; les vapeurs après dessiccation passaient dans deux tubes en U garnis de zinc humide, plongés dans la glace et dans un barboteur à soude titrée; au bout de 30 m. la distillation fut arrêtée et les tubes pesés : le premier avait absorbé 6 grammes environ de gaz, le second 0gr,06 et le titre de la soude du barboteur n'avait pas changé. Les deux tubes à zinc avaient donc arrêté tout l'acide.

L'humectation agit, évidemment, par dissolution de l'acide et amélioration du contact avec le métal; la formation progressive d'une solution de chlorure de zinc ne nuit pas à l'absorption, à moins que celle-ci ne dure trop longtemps, la petite quantité d'acide non absorbé est alors arrêtée par le deuxième tube. La formation de chlorure de zinc a, d'autre part, l'avantage d'abaisser rapidement la tension de l'eau de l'absorbeur et empêcher son transport dans le deuxième tube: pour que celui-ci ne perde pas de son poids, nous humections le métal avec un peu d'acide et l'introduisions après que tout dégagement avait cessé ; il était ainsi mouillé d'une solution saline à très faible tension de vapeur. Les deux tubes sont toujours plongés dans la glace.

D'après ce qui précède, l'analyse de la vapeur comporte trois doubles pesées et un dosage acidimétrique. Les pesées, après l'expérience, sont faites après que tout l'hydrogène est dégagé,

elles comportent une erreur très inférieure à celle du dosage. Pour faire celui-ci, on débouche le condenseur, après l'avoir pesé et on le remplit d'eau avec précaution : c'est une opération pendant laquelle il est difficile de ne pas perdre de gaz ; l'erreur qui en résulte sur la teneur en eau peut atteindre 5 0/0, mais c'est là une limite supérieure correspondant aux conditions les plus défavorables.

Une erreur systématique provient de la condensation dans la région du rodage *b* que l'on ne peut chauffer (*fig.* 2) ; c'est

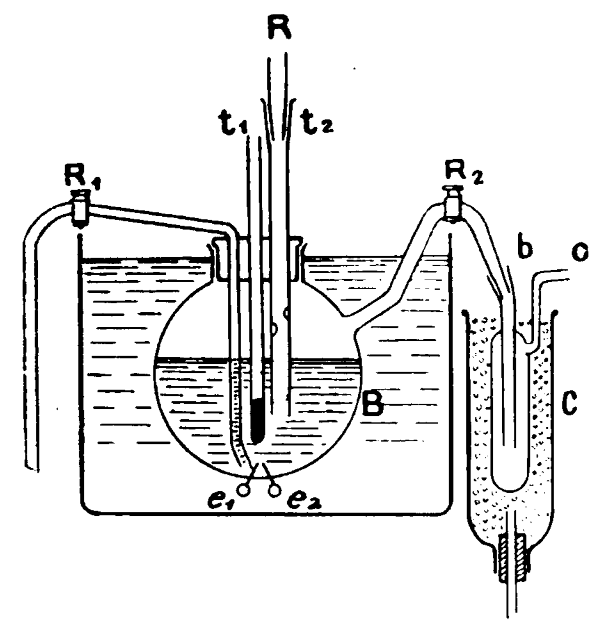


Fig. 2. — Ballon chaudière utilisé dans la méthode d'ébullition.

un espace nuisible impossible à supprimer. Cependant, étant donné que sa surface est très faible par rapport à la surface totale du condenseur, on peut admettre que cette erreur n'a pas beaucoup d'importance.

Pendant la distillation des solutions concentrées, la tension totale de vapeur est mesurée de temps en temps ; la moyenne arithmétique des résultats est utilisée pour le calcul de la tension partielle à partir de la composition de la vapeur. La moyenne des compositions initiale et finale de la solution étudiée est rapportée à la tension totale et à la tension partielle moyennes.

IV. — Appareil.

Dans la *fig.* 1, on peut voir l'appareil entier avec le dispositif de prélèvement de la vapeur et l'ensemble manostatique dont nous parlerons plus loin.

Dans la *fig.* 2, on voit le ballon chaudière : il est fermé au moyen d'un bouchon rodé qui porte un tube plongeur à robinet R_1.

un tube t_1, fermé en bas et partiellement rempli de mercure, dans lequel plonge le thermomètre; enfin un troisième tube t_2, large de 1 cm. percé de deux trous de $0^{cm},5$ de diamètre chacun et portant en haut un rodage qui s'adapte à l'extrémité inférieure du réfrigérant ascendant R : ainsi le liquide de condensation retourne dans la solution bouillante sans refroidir la phase gazeuse (1) (Schreinemakers). Le tube t_1 est approximativement au-dessus de deux électrodes e_1, e_2 (2). Le tube à R_2 est entouré dans sa partie émergeante d'une feuille d'étain, de deux couches de cordon d'amiante et d'une toile de cuivre; une petite rampe à gaz en tube de cuivre, le chauffe en dessous et empêche la condensation des vapeurs. La partie supérieure du réfrigérant robinet R et l'orifice *o* du condenseur *c* communiquent avec l'appareil de la figure 1, dont la partie la plus importante est constituée par le régulateur de pression branché en dérivation en M entre les deux volants pneumatiques F_1 et F_2.

Ce régulateur est constitué par un manomètre en U, rempli de mercure et portant deux contacts en platine soudés sur une des branches; en cela il est plus simple que celui à haute précision de Beckmann (3), qui a servi à ce savant à la détermination de constantes ébullioscopiques sous pression réduite. Nous nous en servions pour amener la pression à la tension de vapeur correspondant exactement à la température de 50° et, dans le cas des solutions diluées, vérifier la constante de la température d'ébullition. C'est donc ici, surtout un instrument d'ajustage précis et commode à une température déterminée et il pourrait être appliqué à la détermination des isothermes d'ébullition de tout autre mélange ou solution.

V. — Marche d'une expérience.

Le thermostat ayant atteint sa température d'équilibre, on remplit la chaudière d'environ 400 cc. de solution — le niveau de celle-ci étant à environ 1 cc. de distance verticale de la soudure du tube R_2 — et on allume la petite rampe sous ce tube; on entoure le condenseur d'un mélange de glace et de sel en proportions telles que la température ne descende pas plus bas que — 10°, sinon le tube interne est obstrué par le distillat congelé.

Lorsque la température de la solution ne monte plus, on commence à pomper avec une trompe à eau communiquant par R_4, les robinets R_1, R_2, h_2, R_3 étant fermés, R_5, h_1, R_6, R_7 ouverts, la pince à vis p_m serrée à fond et le robinet à trois voies dans la position 1. Dès que les premières bulles apparaissent, on ferme le robinet h_1, on met R_3 dans la position 2 et l'on ralentit la marche de la trompe, l'ascension du mercure dans le manomètre *m* se ralentit; le contact en Pt_1 finit par s'établir et l'ouverture du tube capillaire t_1 au-dessus

(1) *Loc. cit.*

(2) Dans un modèle plus récent, les électrodes sont soudées à l'extrémité d'un quatrième tube qui traverse aussi le bouchon au moyen d'un rodage; ce tube est légèrement courbé de façon que les fils soient au dessous du réservoir du thermomètre. Ce modèle est en verre pyrex.

(3) *Zeit. f. phys. Chem.*, 1914, t. 88, p. 13.

de l'électro-aimant est découverte ; on ouvre alors avec précaution R_8 et on le règle de façon que l'ascension du mercure dans le manomètre soit presque imperceptible à l'œil nu ; ensuite, p_m est desserrée juste ce qu'il faut pour qu'il commence à descendre d'un mouvement très lent, alors le contact Pt_1 est supprimé, la pression dans l'appareil recommence à diminuer jusqu'à nouvelle fermeture du circuit de l'électro-aimant ; ensuite, le même cycle de phénomènes se reproduit. Schématiquement, l'oscillation du niveau dans le manomètre tend vers 0, lorsque les vitesses d'ascension et de descente tendent vers une limite commune aussi petite que possible. Avec le mercure, comme liquide manostatique, on réduit facilement l'oscillation à $0^{mm},1$, ce qui était très suffisant pour la précision de nos expériences ; en utilisant des pointeaux au lieu du robinet R_8 et de la pince à vis p_m, on pourrait réduire encore cet intervalle. Le volume du récipient F_2 influe aussi sur l'amplitude d'oscillation : plus il est grand, plus elle est faible ; il doit d'ailleurs augmenter dans le même sens que la densité du liquide du régulateur. Le réglage reste fidèle, car le régulateur est immergé dans l'eau à la température ambiante.

La pression ainsi réglée correspond en général à une tension de vapeur supérieure à la tension de la solution à 50°. Avant de l'amener à cette valeur, on établit la communication avec la chaudière en mettant R_3 dans la position 1 et l'on procède au réglage du bouilleur électrique comme il est dit plus haut (p. 393) ; pour établir la pression égale à la tension de vapeur, donc diminuer la pression existante, il suffit d'ouvrir pendant un certain temps le robinet h_1, l'abaissement de la température d'ébullition est suivi attentivement sur le thermomètre de la chaudière et lorsque l'indication de celui-ci est à 0°,2 au-dessus de la température voulue, h_1 est fermé de nouveau ; la température continue à descendre de quelques dixièmes de degré, puis remonte pour se fixer à une valeur très voisine de 50° ; si elle est un peu inférieure, alors on ouvre pendant un temps très court h_2 : grâce à la grosse perte de charge, due au capillaire, une très faible quantité d'air entre de l'extérieur dans la petite capacité V ; le contact Pt_1 s'établit et ouvre la fuite intermittente pendant quelque temps, la pression augmente dans l'appareil, la température d'ébullition s'élève. Si l'on a opéré avec précaution, on atteint aussitôt la température voulue, sinon il faut de nouveau ouvrir un instant h_1 et ainsi de suite.

En *résumé*, on règle la pression de façon que la température d'ébullition soit à 50° et l'on considère cette pression comme égale à la tension de vapeur cherchée. Avec un peu d'habitude, ce réglage se fait en quelques minutes.

Pour les solutions concentrées, on opère de même, sauf que le réglage du bouilleur électrolytique est fait d'avance à une valeur constante de la différence de potentiel aux bornes et de l'intensité, lesquelles correspondent à la région de redressement de la courbe $I = f(V)$.

La *distillation* est ensuite commencée par ouverture du robinet R_2 et mise de R_3 à la position 2 ; elle dure, en général, une 1/2 heure

et cette durée correspond approximativement à l'obtention de 3 à 4 gr. de vapeur, pour les solutions concentrées et de 7 à 8 pour les solutions les plus diluées. La distillation étant terminée, on ferme R_2 et on mesure aussitôt la tension de vapeur qui correspond à la composition finale de la solution; si la température d'ébullition n'a pas changé cette tension est identique à celle du début, sinon il faut ajuster la presssion pour que la température d'ébullition soit de nouveau ramenée à 50°; on le fait en manœuvrant les robinets h_1 et h_2 alternativement comme précédemment.

Ensuite R_3 est mis à la position 3, h_1 ouvert ainsi que R_4 : la pression atmosphérique s'établit dans tout l'appareil. Alors on ouvre R_2 et on envoie dans la chaudière de l'air comprimé par la branche latérale de R_3, la solution s'écoule au dehors, on en recueille pour l'analyse la partie qui sort en dernier.

Cette analyse se fait comme il est exposé dans le paragraphe III. Le condenseur est enlevé, bouché aussitôt, essuyé et pesé. Les tubes

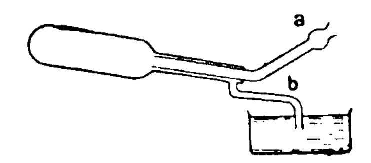


Fig. 8. — Transvasement des distillats.

en U sont laissés en communication mutuelle jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux, puis pesés de même. Pour faire l'analyse du liquide du condenseur, on plonge l'ajutage *b* dans de l'eau distillée et on lave au jet de pissette par *a*, l'intérieur du tube pendant que le distillat s'écoule dans la coupelle (*fig.* 3) ; on titre ensuite le contenu de celle-ci.

Pour étudier une autre solution, on lave le condenseur, on le sèche et on le remet en place après l'avoir taré. On renouvelle l'humectation des tubes à zinc, on recharge la chaudière d'une autre solution que l'on introduit par R_1 en aspirant à la trompe par R_4. Il est inutile de laver le ballon avant, les erreurs de concentration pouvant résulter de la petite quantité résiduelle de solution de l'expérience précédente, sont inférieures aux autres erreurs d'expérience.

VI. — Résultats.

Voici les résultats de mesures pour les solutions d'acide chlorhydrique à 50° :

S = concentration 0/0 de la solution.
x = mol. HCl pour 1 mol. de mélange.
$1 - x$ = mol. H^2O pour 1 mol. de mélange.
s = concentration 0/0 HCl dans la vapeur.
x' = mol. HCl dans 1 mol. de mélange dans la vapeur.
$1 - x'$ = mol. H^2O dans 1 mol. de mélange dans la vapeur.
P = tension de vapeur totale moyenne.
π_1 = tension partielle de l'acide chlorhydrique.
π_2 = tension partielle de l'eau.

S	x	$1-x$	s	x'	$1-x'$	$P_{cm.}$	$\pi_{1cm.}$	$\pi_{2cm.}$
6.65	0.034	0.966	»	0.0005	0.9995	8.3	0.004	8.3
10.25	0.053	0.947	0.2	0.001	0.999	7.55	0.007	7.55
13.4	0.071	0.929	0.3	0.0015	0.9985	7.2	0.011	7.2
17.0	0.092	0.908	1.15	0.011	0.989	6.3	0.07	6.3
19.0	0.104	0.896	4.6	0.023	0.977	5.9	0.136	5.75
19.45	0.105	0.895	5.35	0.027	0.973	5.8	0.156	5.65
22.65	0.126	0.874	18.5	0.101	0.899	5.3	0.53	4.76
23.4	0.131	0.869	23.0	0.129	0.871	5.2	0.67	4.53
25.0	0.141	0.859	35.6	0.214	0.786	5.4	1.15	4.25
27.4	0.157	0.843	73.6	0.581	0.419	7.2	4.2	3.00
28.8	0.166	0.834	87.4	0.773	0.227	8.6	6.65	1.95
30.7	0.179	0.821	93.3	0.870	0.130	13.45	11.7	1.75
33.0	0.195	0.804	97.5	0.950	0.050	24.6	23.4	1.25
35.9	0.216	0.784	99.0	0.976	0.024	57.3	55.9	1.37

Les courbes de la figure 4 représentent les tensions partielles

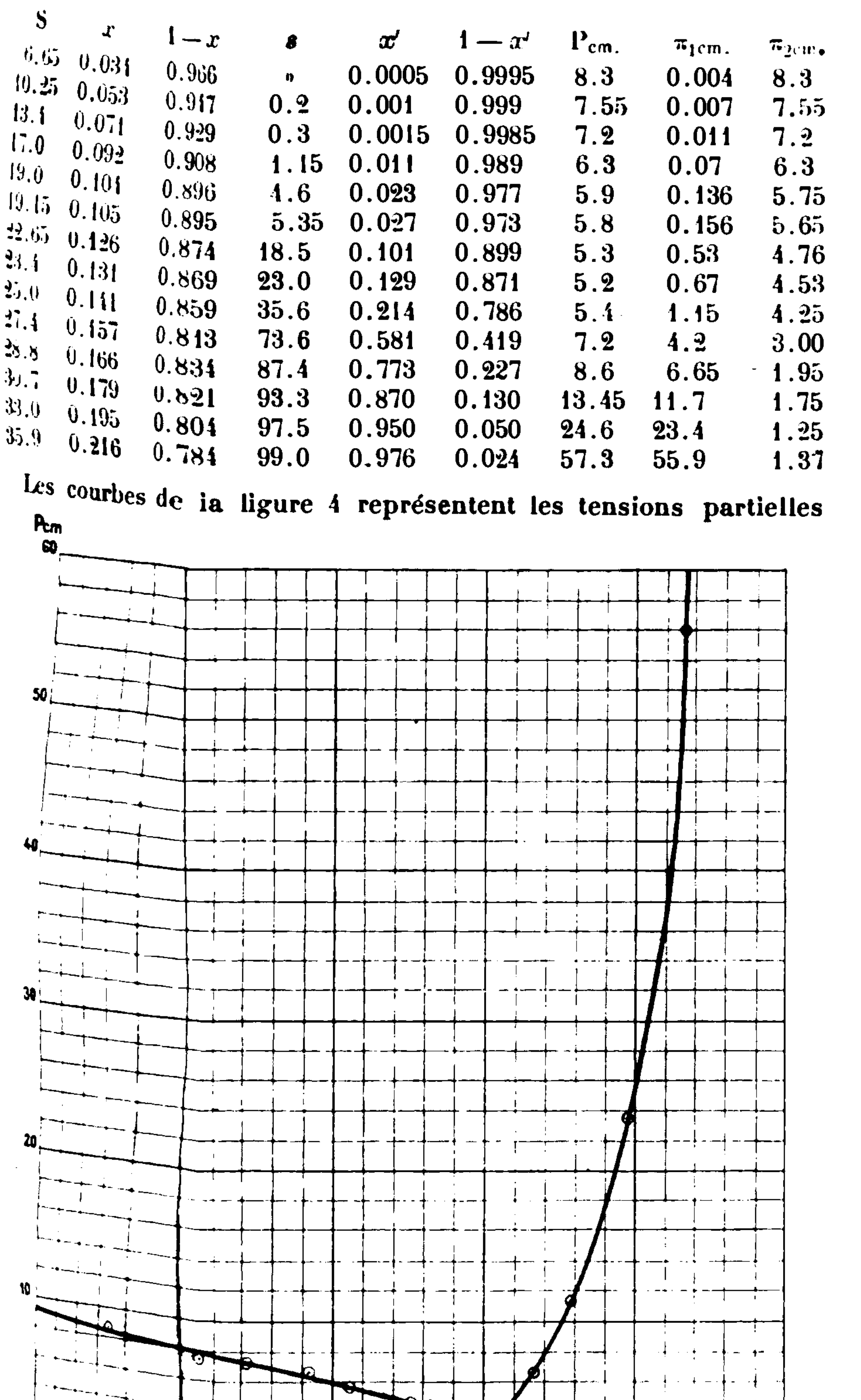


Fig. 4. — Tensions partielles des solutions d'acide chlorhydrique et d'eau.

de l'acide et de l'eau π_1 et π_2 en fonction de la concentration x. Elles montrent que les solutions diluées au-dessous de 17^r 0/0 n'émettent presque pas d'acide gazeux ; à partir de $x = 0,111$ (S = 25 0/0) la tension partielle de l'acide augmente rapidement tandis que celle de l'eau change d'allure ; la courbe $\pi_2 = f_2(x)$ subit une inflexion entre $x = 0,111$ et $x = 0,160$, les deux tensions devien-

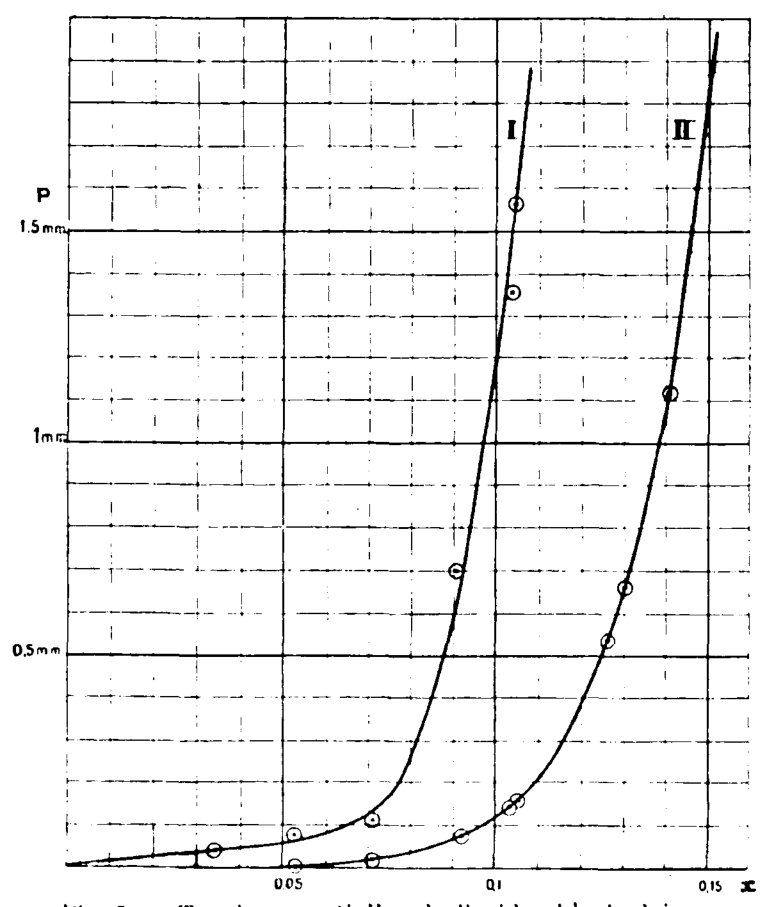


Fig. 5. — Tensions partielles de l'acide chlorhydrique, en échelle agrandie.
Les ordonnées de la courbe II sont réduites au dixième.

nent égales pour une concentration comprise entre ces deux valeurs. La partie de $\pi_1 = f_1(x)$ qui correspond aux faibles concentrations a été reproduite sur échelle agrandie dans la figure 5 et malgré que les tensions soient de l'ordre de $0^{mm},1$, les points figuratifs se placent bien sur une exponentielle.

Depuis la publication de nos premiers résultats (1), MM. Dunn et Rideal ont publié des mesures de tensions partielles de l'acide chlorhydrique à 25° (2), effectuées par un procédé analogue au

(1) *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 174.
(2) *J. of Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 676.

nôtre, mais avec des particularités de technique différentes, qu'ils estiment indispensables à l'obtention de bons résultats.

Ainsi, d'abord, ils ne prélèvent pas la vapeur d'une solution bouillante, mais d'une solution qui s'évapore tranquillement *(quiet evaporation)*, afin de donner le temps aux couches superficielles de se mettre en équilibre avec les couches profondes du liquide et aussi pour éviter l'entraînement des gouttelettes dans la vapeur. Celle-ci passe dans un collecteur et de là, à une petite cuve électrolytique, où sa conductibilité est mesurée par la méthode de Kohlrausch. Le domaine des concentrations étudiées s'étend de $0^{mol},345$ à $5^{mol},3$ de HCl pour 1000 grammes d'eau; ce dernier nombre correspond à 18,8 0/0; les vapeurs de ces solutions plus concentrées ont été analysées chimiquement.

Ces auteurs nous reprochent d'avoir négligé les précautions qu'ils ont prises, notamment la distillation lente par évaporation et le chauffage de la partie du tube à distillation, comprise entre la chaudière et le condenseur.

Nous estimons que la précaution consiste justement à faire bouillir, afin d'homogénéiser constamment les couches liquides, rendre la température uniforme dans toute la masse bouillante et obliger la vapeur à se mettre en équilibre avec tout le liquide en prenant naissance dans toute sa masse. Tous les auteurs qui ont étudié des mélanges volatils minéraux ou organiques par la méthode de distillation ont reconnu la nécessité d'une ébullition vive et régulière. On peut citer à ce sujet Raoult (1), Beckmann (2), Zawidzki (3), Schreinemakers (4), Ostwald (5), Ramsay et Young (6).

Par contre, dans un liquide qui s'évapore, par conséquent immobile et surchauffé, la température dans un volume de deux litres (7) n'est pas uniformément répartie et varie, d'ailleurs, à chaque instant; la vapeur est émise par la couche superficielle, laquelle se concentre rapidement : il s'établit ainsi une différence de composition entre les régions supérieures et les régions inférieures et la composition de la vapeur émise ne correspond plus qu'à une composition de liquide moyenne, pratiquement impossible à déterminer, mais, en tout cas, supérieure au résultat de l'analyse. La vapeur elle-même est, de ce fait, plus concentrée qu'elle ne devrait l'être.

Les gouttelettes liquides sont certainement arrêtées par la disposition appropriée du tube à distillation et on ne peut vraiment admettre qu'une gouttelette puisse arriver jusqu'à la partie émergeante du tube, à moins de lui assigner une trajectoire brisée, ce qui est impossible. Quant au chauffage de cette partie nous ne l'avions pas mentionné dans notre communication, car nous croyions

(1) Tonométrie. *Collection Scientia*, Paris.
(2) *Zeit. phys. Ch.*, 1894, t. **15**, p. 656.
(3) *Loc. cit.*
(4) *Loc. cit.*
(5) *Physicochemische Messungen*, p. 218 et 285.
(6) *Zeit. phys. Ch.*, 1887, t. **1**, p. 237.
(7) Dunn et Rideal, *loc. cit.*

que c'est là une précaution élémentaire indispensable, dont il était inutile de parler : si on ne la prend pas, on ne peut recueillir de la vapeur.

Nous ne voyons donc pas en quoi nos résultats sont « irréguliers », comme le prétendent MM. Dunn et Rideal sans, d'ailleurs, fournir aucun argument concret à l'appui de leur affirmation.

N° 22. — L'absorption de la lumière violette par les substances organiques (VI); par L. MARCHLEWSKI et A. MOROZ (1).

(20.11.1924.)

Les recherches de l'un de nous, exécutées avec plusieurs collaborateurs (2) ont démontré ce qui suit. Pendant que l'isatine donne avec la *o*-phénylènediamine un corps appelé l'indophénazine :

(I)

l'acétylisatine, quoique apparemment d'une constitution pareille, produit l'acétyl-amino-phényl-hydroxy-quinoxaline :

(II)

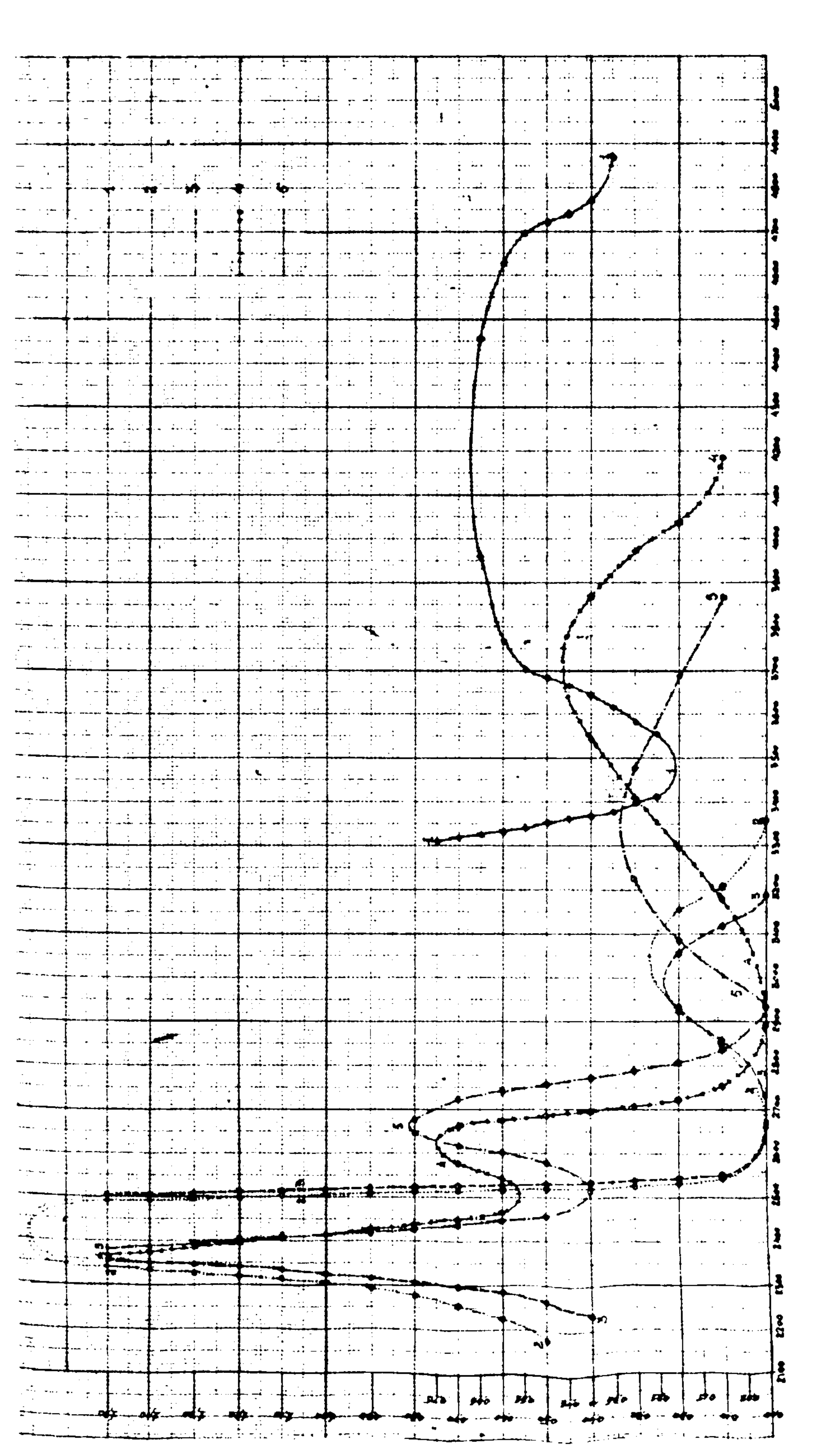
laquelle fournit après la saponification une amine libre :

(III)

Cette dernière peut être transformée par l'action de l'acide acétique en indophénazine avec dégagement d'une molécule d'eau. La formule (III) n'est sujette à aucun doute. Le groupe NH^2 peut être substitué par l'action de l'acide nitreux d'un groupement hydroxyle : le corps hydroxylé fournit un dérivé sulfoné et le sel de baryum de

(1) Présenté dans la séance du 10 novembre à l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres.

(2) *Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie*, 1900, p. 160; 1901, p. 303; 1902, p. 245. — *D. ch. G.*, 1901, p. 1113.



cette combinaison, chauffé à une température plus élevée, peut être transformé en coumarophénazine (IV) :

(IV)

qui se trouve à être identique avec le corps obtenu analogiquement de l'acide *o*-hydroxy-benzoyl-formique et de la *o*-phéuylènediamine. Il fut constaté ensuite que par l'action de l'acide *o*-nitro-benzoyl-formique sur la *o*-phénylènediamine on obtient l'*o*-nitro-phényl-hydroxy-quinoxaline, laquelle après la réduction donne un produit identique avec la combinaison obtenue par la saponification du produit de la réaction de l'acétylisatine sur *o*-phénylènediamine

NO^2 CO COOH + H^2N H^2N = NO^2 OH

NH^2 OH

Il était frappant ce rapport de l'acétylisatine à l'*o*-phénylènediamine, et ne pouvait être expliqué que par la supposition que ce corps ne répond pas dans la solution alcoolique à la formule :

CO CO $NCOCH^3$

mais qu'une molécule d'eau s'ajoutant à sa molécule, il en résulte l'acide acetylisatique :

—CO-COOH —$NH-COCH^3$

L'étude au moyen de méthodes chimiques de l'état de la molécule d'acétylisatine, dissoute dans l'alcool, présentant beaucoup de difficultés, il y a quelque temps déjà que l'un de nous a essayé de résoudre ce problème par des méthodes physiques, en premier lieu par la méthode optique.

Le résultat alors obtenu par la méthode assez primitive semblait

confirmer la supposition, que l'acétylisatine dissoute n'est pas un corps binucléaire. Actuellement nous reprîmes ce problème à l'aide de la méthode spectrophotométrique d'Hilger.

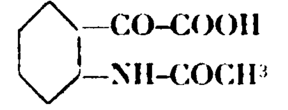
Nous avons étudié l'absorption de l'isatine dissoute dans l'alcool et dans l'eau, l'absorption du sel de soude, de l'acide isatique et enfin l'absorption de l'acétylisatine dans la solution alcoolique.

L'isatine ainsi que quelques-uns de ses dérivés, a été déjà étudiée par Hartley, qui trouva deux bandes d'absorption pour celle-là : l'une avec un maximum sur 294 μμ, l'autre sur 417 μμ.

En principe, nos résultats se trouvent être conformes à ceux-là, mais en outre nous trouvâmes encore une bande fort caractéristique sur 242 μμ environ.

L'acétylisatine présente une absorption complètement différente : la bande sur 242 μμ n'existe pas, par contre nous constatâmes une bande avec un maximum à 266 μμ et une autre à 334 μμ. En général l'absorption effectuée par l'acétylisatine ressemble à celle produite par les sels de l'acide isatique.

Il faut donc conclure que l'acétylisatine possède dans des solutions alcooliques une structure analogue à celle de l'acide isatique dans la solution aqueuse, c'est-à-dire que le noyau de pyrrol doit être ouvert dans les deux cas :



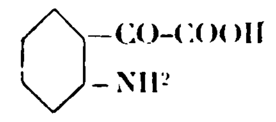


TABLEAU I.

Isatine, solution alcoolique.

Concentration : $0^{mol},0002$ par litre. couche 1/2 cm.

Plaque XIV M.

α	λ		
0.00	2663		3172
0.10	2548,	2858,	3125
0.20	2540,	2928,	3054
0.30	2537		
0.40	2533,	2230	
0.50	2530,	2257	
0.60	2528,	2276	
0.70	2525,	2288	
0.80	2523,	2297	
0.90	2521,	2310	
1.00	2519,	2318	
1.10	2516,	2328	
1.20	2511,	2326	
1.30	2508,	2344	
1.40	2504,	2350	
1.50	2502,	2353	

TABLEAU II.

Isatine, solution alcoolique.

Concentration : $0^{mol},0001$ par litre, couche 1 cm.

Plaque XV M.

α	λ		
0.00	2667,		3222
0.10	2548,	2853,	3125
0.20	2541,	2922,	3057
0.30	2536		
0.40	2533,	2236	
0.50	2529,	2265	
0.60	2526,	2290	
0.70	2522,	2303	
0.80	2520,	2310	
0.90	2518,	2321	
1.00	2516,	2327	
1.10	2515,	2336	
1.20	2514,	2344	
1.30	2510,	2348	
1.40	2507,	2351	
1.50	3504,	2355	

Au moyen de ces données :

Tableau III.

α	λ
0.00	2665 3187
0.10	2548, 2856, 3120
0.20	2540, 2925, 3056
0.30	2537
0.40	2533, 2233
0.50	2529, 2261
0.60	2527, 2283
0.70	2524, 2295
0.80	2521, 2303
0.90	2519, 2315
1.00	2517, 2322
1.10	2515, 2332
1.20	2512, 2340
1.30	2509, 2346
1.40	2505, 2350
1.50	2503, 2354

une courbe fut tracée et les coefficients d'extinction furent interpolés pour différentes longueurs d'ondes marquées au tableau VII.

Tableau IV. — *Isatine, solution aqueuse.*

a) Concentration : $0^{mol},001$ par litre, couche 1 cm. Plaque XIX M.

α	λ
0.25	3555, 3410
0.30	3580, 3400
0.35	4870, 3612, 3378
0,40	4770, 3640, 3368
0,45	4740, 3665, 3364
0.50	4720, 3685, 3352
0.55	4695, 3700, 3340
0.60	4630, 3765, 3332
0.65	4455, 3960, 3325
0.70	3318
0.75	3310

b) Concentration : $0^{mol},0002$ par litre, couche $0^{cm},5$. Plaque XVI M.

α	λ
0.00	3356, 2662
0.10	3207, 2838, 2544
0.20	3151, 2932, 2531
0.30	2524
0.40	2519
0.50	2518, 2178
0.60	2516, 2224
0.70	2514, 2253
0.80	2510, 2276
0.90	2508, 2292
1.00	2505, 2302
1.10	2501, 2312
1.20	2497, 2319
1.30	2495, 2326
1.40	2493, 2332
1.50	2191, 2340

Se basant sur les valeurs *a* et *b* on fut à même de dresser les courbes et on interpola les coefficients d'extinction pour différentes longueurs d'ondes (voir le tableau VII).

TABLEAU V. — *Isatine, solution aqueuse + NaOH.*

a) Concentration : 0mol,0001 par litre, couche 1 cm. Plaque XVII M.

α	λ		
0.00			2902
0.10	4140,	3197,	2752
0.20	4000,	3312,	2718
0.30	3970,	3405,	2708
0.40	3875,	3525,	2698
0.50	3680		2690
0.60	2678,	2545,	2460
0.70	2658,	2583,	2446
0.80			2436
0.90			2424
1.00			2413
1.10			2404
1.20			2395
1.30			2384
1.40			2372
1.50			2364

b) Concentration : 0mol,0002 par litre, couche 0cm,5. Plaque XVIII M.

α	λ		
0.00			2883
0.05	4575,	3038,	2788
0.10	4225,	3155,	2750
0.15	4140,	3218,	2738
0.20	4075,	3282,	2728
0.25	4015,	3340,	2718
0.30	3975,	3410,	2708
0.35	3925,	3495,	2699
0.40	3865,	3555,	2693
0.45	3690		2689
0.50			2682
0.55	2678,	2522,	2493
0.60	2674,	2538,	2473
0.65	2671,	2552,	2459
0.70	2664,	2570,	2453
0.75	2615		2448

La moyenne trouvée à l'aide de ces données servit à tracer une courbe correspondante, puis à interpoler les coefficients d'extinction marqués au tableau VII.

TABLEAU VI. — *Acétylisatine, solution alcoolique* (96 0/0).

a) Concentration : 0mol,0001 par litre, couche 1 cm. Plaque XXVI M.

α	λ		
0.00			2932
0.10	3860,	3006,	2840
0.20	3690,	3080,	2810
0.30	3425.	3235,	2792
0.40	2778,	2517	
0.50	2762,	2578,	2457
0.60	2743,	2602,	2446
0.70	2724,	2614,	2440
0.80	2680,	2633,	2428
0.90			2420
1.00			2412
1.10			2405
1.20			2399
1.30			2393
1.40			2385
1.50			2377

b) Concentration : 0mol,0002 par litre, couche 0cm,5. Plaque XXVII M.

α	λ		
0.00			2932
0.10	3875,	3001,	2840
0.20	3690,	3090,	2803
0.30	3533,	3220,	2789
0.40	2768,	2519	
0.50	2755,	2579,	2461
0.60	2740,	2602,	2447
0.70	2720,	2618,	2439
0.80			2430
0.90			2422
1.00			2417
1.10			2413
1.20			2405
1.30			2396
1.40			2388
1.50			2384

TABLEAU VII. —
d'isatine dans l'eau, alcool, l'eau + Na

Courbe		Couche, mm.	Concentration : mol. par litre	Solvent	μμ 210	215	220	225	230	235	240	245	250	255	260	265	270	275	280	285
					$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$															
N° 1.	CO, CO, NH	10	0,001	H^2O																
N° 2.	»	5	0,0002	H^2O			0,5440	0,6900	0,9800				1,1200	0,0750	0,0150	0,0010	0,0050	0,0240	0,0560	0,1450
N° 3.	»	10	0,0001	Alcool				0,4550	0,7600	1,3900				0,0930	0,0210	0,0010	0,0060	0,0180	0,0480	0,0920
N° 4.	$-CO-COONa$, $-NH^2$	10	0,0001	H^2O + NaOH							1,1450	0,6900	0,5360	0,6250	0,7400	0,7250	0,3600	0,1030	0,0493	0,0100
N° 5.	CO, CO, N, $CO-CH^3$	10	0,0001	Alcool							1,2300	0,5600	0,4050	0,4300	0,5900	0,8020	0,7600	0,5500	0,2100	0,0780

EFFICIENTS D'EXTINCTION

d'acétylisatine dans alcool

λλ

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$$

310	320	325	330	335	340	345	350	355	360	365	370	375	380	385	390	395	400	405	410	415
				0,3030	0,3400	0,2160	0,2100	0,2130	0,3300	0,4175	0,5340	0,5820	0,6140	0,6300	0,6500	0,6480	0,6520	0,6600	0,6650	0,6700
0,2650	0,1130	0,0600	0,0175	0,0020																
0,0330																				
0,0800	0,1200	0,1640	0,2020	0,2500	0,2650	0,3330	0,3750	0,4100	0,4420	0,4650	0,4800	0,4710	0,4580	0,4100	0,3750	0,3250	0,2180	0,1875	0,1450	0,1150
[illegible]	0,2550	0,3100	0,3290	0,3360	0,3250	0,3150	0,2980	0,2700	0,2420	0,2160	0,1960	0,1650	0,1300	0,1100						

420	425	430	435	440	445	450	455	460	465	470	475	480	485	490	495	500
0,6730	0,6710	0,6650	0,6630	0,6600	0,6520	0,6125	0,6300	0,6130	0,5800	0,5600	0,4300	0,3780	0,3550			

Les données ci-dessus furent utilisées à construire la courbe 5 ainsi qu'à indiquer les coefficients d'extinction présentés au tableau VII.

Il nous reste à ajouter que nous considérons la loi de Beer comme étant juste relativement à tous les corps ici étudiés. Nous admettons que quelques nombres cités en semblent disconvenir, mais la majorité étant conforme, il faut considérer ceux-là comme chargés d'une erreur provenant du caractère de la méthode employée.

N° 23. — Oxydation catalytique de l'ammoniac par l'air au contact d'alliages de platine et de palladium; par M. Eugène DECARRIÈRE.

(24.1.1925.)

CONSIDÉRATIONS PRÉLIMINAIRES.

Les présentes recherches font suite à celles qui ont été effectuées sur le même sujet avec le platine et le palladium purs et qui ont fait l'objet de Mémoires publiés par le *Bulletin de la Société chimique de France* (voir, pour l'action du platine (4), t. **25**, p. 489-506; 1919, et, pour celle du palladium (4), t. **35**, p. 47-57; 1924). Les résultats obtenus avec les métaux purs ont mis en évidence l'influence de la nature du métal, de sa température, de la composition du mélange gazeux et de l'état de la surface du catalyseur; il est indispensable de rappeler certains d'entre eux pour montrer comment la présente étude s'imposait et pour permettre toutes comparaisons utiles.

Le dispositif et le mode opératoire sont les mêmes que précédemment. Le catalyseur occupe à l'intérieur d'un tube de quartz l'espace compris entre deux sections droites; il y est réparti aussi régulièrement que possible, mais présente suivant l'axe du tube, du côté de l'arrivée des gaz, une cavité de 1 cm. de profondeur occupée par l'extrémité de la mince gaine de quartz d'un couple thermo-électrique en platine-platine rhodié; la température à réaliser est atteinte à la fois par chauffage extérieur (à l'aide d'une grille à combustions spécialement aménagée) et par le fait des deux réactions exothermiques :

$$2NH^3 + 5O = 2NO + 3H^2O + 107.300 \text{ cal.}$$
$$2NH^3 + 3O = 2N + 3H^2O + 150.500 \text{ cal.}$$

Le mélange gazeux, produit par barbotage dans l'ammoniaque d'air pris à la pression atmosphérique, est aspiré à travers le tampon métallique; les vapeurs nitreuses formées à partir d'une quantité connue de ce mélange par l'action ultérieure de l'oxygène en excès sur le bioxyde d'azote sont prélevées en régime permanent et absorbées sous forme de nitrite et de nitrate à l'aide d'une liqueur alcaline. Pour l'évaluation du rendement, dans une partie aliquote de la liqueur, l'acide nitreux étant préalablement oxydé, l'acide nitrique total est réduit par un sel ferreux en milieu chlorhydrique; le volume de l'oxyde azotique dégagé est mesuré sur la

cuve à mercure. Dans une autre partie aliquote, l'ammoniac recueilli inaltéré, dont la proportion est toujours très faible dans les expériences dont il est question, est dosé colorimétriquement à l'aide du réactif de Nessler. Le pourcentage de l'ammoniac transformé en bioxyde d'azote, diminué de deux fois le pourcentage de l'ammoniac qui n'a pas réagi (et qui aurait pu être détruit en même temps qu'une quantité équivalente de vapeurs nitreuses), fournit le *rendement pour cent*.

Pour la représentation graphique des résultats d'une série d'essais, les valeurs T du pourcentage en volume ou *titre* de l'ammoniac dans le mélange gazeux et celles *t* de la température centigrade sont portées respectivement en abscisses et en ordonnées, les rendements R sont inscrits près des points figuratifs correspondants, puis il est procédé au tracé le plus probable des courbes d'égal rendement.

Dans toutes les expériences dont il s'agit ici, le tube-laboratoire avait une section intérieure un peu inférieure à 3 cm^2 et la vitesse de passage des gaz était déterminée à l'aide d'un aspirateur dont l'eau s'écoulait à raison de 10 litres en 12 minutes 1/2 : la température était comprise entre 550° et 860°, et le titre en ammoniac entre 5 et 11,8 0/0.

Cas du platine pur. — Il a été possible, dans les conditions expérimentales indiquées, d'atteindre des rendements voisins de cent pour cent : le platine, qui n'avait encore jamais servi, était alors sous forme de feuilles polies de $0^{mm},01$ d'épaisseur, 12 cm. de longueur et environ un tiers de centimètre de largeur, froissées en boulettes de 7 mm. de diamètre moyen ; le titre en ammoniac et la température étaient respectivement aux environs de 8 0/0 et de 680°.

Dès que le titre cesse d'être compris entre 7 et 9 0/0 ou dès que la température sort de l'intervalle 575-725°, le rendement s'abaisse ou ne tarde pas à s'abaisser au-dessous de 95 0/0 : une courbe relative à une valeur élevée de R encadre par suite complètement celles relatives aux valeurs supérieures de R, ainsi qu'on peut s'en rendre compte sur le graphique III ci-après.

Les régions du métal les premières touchées par les gaz présentent bientôt des stries dans le sens du laminage, mais ce n'est qu'au bout d'un temps très long qu'elles cessent complètement de paraître polies, et 100 heures de fonctionnement ne suffisent pas pour produire de façon appréciable cette modification superficielle qui s'accompagne d'une diminution de l'activité catalytique.

Si du platine poli on passe à la mousse de platine, l'optimum de température s'élève jusqu'à 780°, celui du titre descend au-dessous de 5 0/0 et le rendement n'atteint plus 75 0/0 pour plus de 6,5 0/0 d'ammoniac. Toujours fermées du côté des forts titres, les courbes ne le sont plus du côté des bas titres, du moins si l'on s'arrête à 5 0/0 comme limite inférieure.

Cas du palladium pur. — Le catalyseur est constitué, comme dans le cas du platine, par des boulettes façonnées à l'aide de feuilles polies de $0^{mm},01$ d'épaisseur. Il est possible de dépasser 92 0/0 comme rendement ; mais des modifications superficielles se produisent aisément et influent considérablement sur l'activité cata-

lytique : sous l'action du mélange gazeux, les régions antérieures du métal deviennent vite dépolies et moins souples ; si l'on chauffe le palladium dans l'air, il en résulte une altération si profonde, par suite d'une oxydation suivie de désoxydation, qu'après plusieurs alternatives d'échauffement et de refroidissement, le catalyseur, devenu terne, grenu et friable, ne permet plus d'atteindre 90 0/0 comme rendement.

Des résultats comparables ont pu être obtenus en envoyant un courant de gaz carbonique dans le tube-laboratoire pendant les périodes d'échauffement et de refroidissement intervenant au cours des essais d'une même série. Entre deux séries d'essais, vingt alternatives d'échauffement et de refroidissement dans l'air sont utilisées pour produire une modification de structure du palladium.

Pour un état donné du métal, il existe comme précédemment un optimum de température et un optimum de titre en ammoniac, mais tous deux sont plus élevés que dans le cas du platine : au lieu de 630-650° et 8 0/0 environ, on a, dans le cas présent, à peu près 760° et 10,5-11 0/0 (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, graphiques I_A, p. 56, et I, II, III, p. 52-54). Le changement progressif de structure s'accompagne bien d'une dépréciation du rendement, mais si l'on passe du métal poli au métal à l'état de mousse, contrairement à ce qui a été observé pour le platine, la température et le titre les plus favorables restent sensiblement les mêmes.

On constate en somme, en prenant les deux métaux sous la même forme, que le palladium ne saurait être préféré au platine tant à cause de la facilité avec laquelle il peut prendre une forme peu active que par suite des valeurs maxima plus faibles qu'il fournit pour le rendement, mais qu'il possède sur lui l'avantage de pouvoir donner des rendements supérieurs à 90 0/0 pour des titres élevés atteignant ou dépassant 11 0/0. On est ainsi amené à se demander s'il ne serait pas possible, en alliant le platine et le palladium en proportions convenables, d'obtenir un catalyseur supérieur aux précédents, le titre optimum étant plus grand que pour le premier métal et le maximum de rendement plus grand qu'avec le second ; les alliages à étudier pour répondre à cette question doivent vraisemblablement contenir peu de palladium, puisque ce constituant est aisément altérable.

Résultats.

Les essais ont porté sur deux alliages, l'un à 0,5 0/0, l'autre à 5 0/0 de palladium, en feuilles polies de $0^{mm},01$ d'épaisseur découpées en bandelettes comme ci-dessus et enroulées de même en boulettes de 7 mm. de diamètre moyen.

Entre deux séries d'expériences, le catalyseur a été soumis à vingt alternatives d'échauffement en quarante minutes et de refroidissement dans le même temps, dans l'air, en vue d'établir s'il est facilement altérable et, dans l'affirmative, d'étudier l'influence de la modification produite ; comme dans le cas du palladium, au cours d'une même série, le tube-laboratoire est parcouru par un courant de gaz carbonique pendant les périodes d'échauffement et de refroidissement.

Les résultats se suivent dans l'ordre où ils ont été trouvés; la première série est fournie par l'alliage neuf; elle permet de mettre en place les courbes d'égal rendement et, d'après les valeurs trouvées pour les points figuratifs des séries suivantes, de déterminer avec une erreur inférieure à 0,7 0/0 environ les variations correspondantes D du rendement. Sur chaque graphique, les croix se rapportent aux résultats de la première série, les points à ceux de la seconde et les minuscules circonférences à ceux de la troisième; les valeurs numériques correspondantes ont été supprimées presque partout pour plus de clarté.

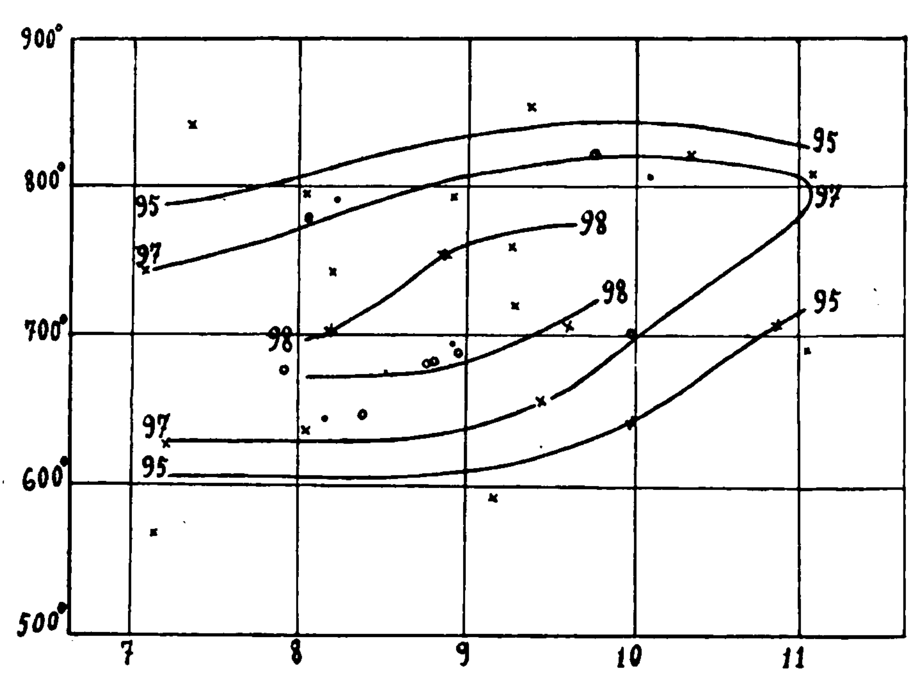
Chaque catalyseur pèse 1g,90, a comme section 2^{mm^2},80 et comme longueur 2 cm. Le débit gazeux est toujours déterminé par l'écoulement de 10 litres d'eau en douze minutes et demie à l'aspirateur.

Alliage à 0,5 0/0 de palladium.

Première série d'essais.

t	T	R	*t*	T	R
690°	11,02	93,4	628°	7,22	96,8
745	8,21	97,3	569	7,14	91,5
705	10,87	95,1	705	9,64	97,6
659	9,46	97,0	593	9,16	93,7
719	9,27	98,8	820	10,30	96,8
794	8,90	97,6	640	9,98	95,1
752	8,88	98,0	757	9,24	98,2
635	8,03	97,2	854	9,36	94,0
795	8,01	95,5	844	7,35	90,7
742	7,10	97,0	807	11,06	96,7
701	8,20	98,1			

En ce qui concerne la plus grande valeur atteinte par le rendement, l'alliage expérimenté est comparable au platine. Le rapprochement des graphiques I et III montre que la présence de 0,5 0/0 de palladium produit une déformation importante du réseau de courbes : le titre en ammoniac et la température les plus favorables passent respectivement de 8 à 9 0/0 et de 630-650° à 725° environ; on constate en outre que l'influence des variations de T et *t* est notablement diminuée : ainsi, le rendement 97 0/0, qui n'est pas observable avec le platine pour moins de 7 0/0 ou plus de 9 0/0 d'ammoniac, est obtenu ici avec des teneurs en ammoniac allant jusqu'à 11 0/0 à partir d'une valeur inférieure à 7 0/0; l'intervalle de température où l'on a au moins 97 0/0 est inférieur à 75°, dans le cas du platine, pour le titre optimum; il surpasse dans le cas présent 130° pour le titre 8, 150° pour le titre 9, 110° pour le titre 10, et l'on obtient aux mêmes titres, à 800°, des rendements supérieurs à 95 0/0 que le platine ne fournit plus bien avant 750°.



Graphique 1. — Platine palladié à 0,5 0/0.

Deuxième et troisième séries d'essais.

Deuxième série				Troisième série			
t	T	R	D	*t*	T	R	D
790°.......	8,22	95,7	— 0,6	775°......	8,04	95,7	— 0,9
645	8,17	92,5	— 4,9	649	8,39	93,4	— 4,0
696	8,91	96,8	— 1,8	677	7,90	95,3	— 2,9
679	10,11	95,2	— 1,0	680	8,72	96,0	— 2,2
805	10,08	96,2	— 1,1	820	9,74	95,7	— 1,3
				701	9,98	96,2	— 0,9

Les résultats de la seconde série révèlent une altération du catalyseur : la baisse de rendement est très sensible, surtout dans les régions du graphique où le titre et la température ont simultanément leurs plus faibles valeurs.

Ceux de la troisième cadrent avec les précédents au point qu'on peut dire que la perte d'activité constatée initialement est devenue permanente ou ne se poursuit plus qu'avec lenteur.

On remarquera que l'alliage étudié continue à fournir d'excellents rendements et reste préférable au platine pour les teneurs élevées en ammoniac.

En se déformant, le réseau de courbes ne s'est pas rapproché de

l'un de ceux qui ont été obtenus avec le platine; la présence du palladium ne cesse de se faire sentir, et il est peu probable que de l'oxyde de palladium ait pu se former en proportion notable et échapper à la destruction en donnant une solution solide avec l'alliage ou le métal restant. Néanmoins, deux expériences ont été faites après un long passage d'hydrogène sur le catalyseur porté à 725°; les valeurs de *t* et T réalisées permettent de comparer les nombres obtenus :

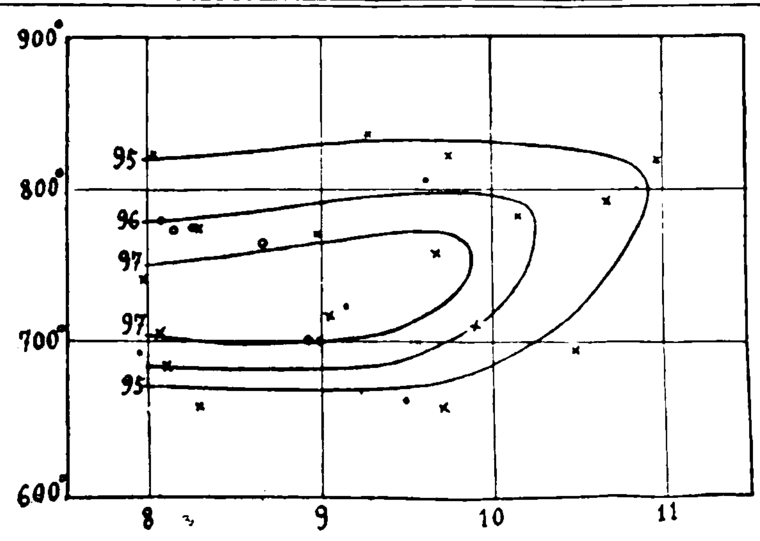
t	T	R	D
690°.......	8,91	96,1	— 2,3
682	8,79	96,4	— 1,8

à ceux fournis par le troisième essai de la seconde série et le quatrième essai de la troisième série : le rendement ne s'est pas modifié de façon appréciable.

Alliage à 5 0/0 de palladium.

Première série d'essais.

t	T	R	*t*	T	R
775°	8,27	96,4	784°	10,14	96,2
685	8,09	95,9	774	8,97	96,8
717	9,03	97,6	743	7,96	97,4
656	9,71	93,3	760	9,67	97,5
823	9,74	95,3	712	9,91	96,0
825	8,02	91,7	696	10,45	94,2
839	9,24	94,8	656	8,27	93,5
821	10,97	91,8	703	8,03	97,1
793	10,66	95,4			



Graphique II. — Platine palladié à 5 0/0.

D'après le graphique II, il ne semble pas impossible d'obtenir avec le présent alliage des rendements aussi élevés qu'avec le précédent; toutefois l'intervalle de température où l'on peut atteindre ou dépasser 97 0/0 a été notablement réduit par l'augmentation de la teneur en palladium.

Moindre qu'avec le platine palladié à 0,5 0/0, la tolérance vis-à-vis des forts titres reste plus grande que dans le cas du platine pur. La température optima est aussi élevée que sur le graphique I.

Deuxième et troisième séries d'essais.

Deuxième série				Troisième série			
t	T	R	D	*t*	T	R	D
777°......	8,09	95,1	−0,9	769°......	8,67	95,7	−1,1
693	7,95	92,0	−4,5	773	8,13	95,8	−0,4
724	9,12	96,2	−1,5	Essais effectués après traitement par l'hydrogène			
664	9,50	89,3	−5,0				
808	9,62	94,6	−1,2	700°......	8,94	94,1	−2,9
700	8,99	94,6	−2,4	776	8,25	95,5	−0,7

La comparaison des résultats de la première série à ceux de la deuxième et de la troisième et aux nombres obtenus après traitement par l'hydrogène vers 725° permet de répéter ce qui a été dit à propos de la perte d'activité éprouvée par le platine palladié à 0,5 0/0 : cette perte d'activité présente à peu près la même importance et le même caractère.

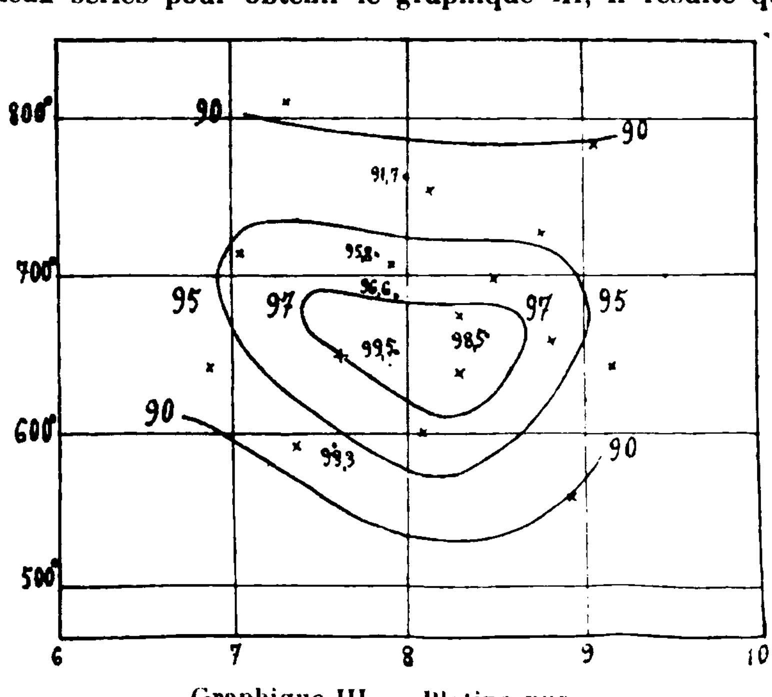
Le graphique II rappelle des réseaux de courbes fournis par certaines formes de catalyseurs en platine (v. p. ex. graph. II_B. *Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 56); mais la baisse de rendement, en se faisant moins sentir dans les régions où la température ou le titre sont élevés et en relevant fortement la partie inférieure gauche de chaque courbe, augmente les dissemblances; l'aptitude persistante de l'alliage à bien s'accommoder des forts titres continue à y caractériser la présence du palladium, et les deux expériences effectuées après passage de l'hydrogène, dans des conditions qui permettent de les rapprocher des derniers essais des deuxième et troisième séries, semblent indiquer que l'altération du catalyseur consiste simplement en une modification de structure.

— Les échantillons de platine antérieurement étudiés se trouvaient dans l'air et non dans le gaz carbonique pendant la durée de leur échauffement ou de leur refroidissement; le poids de boulettes métalliques, la section et la longueur du tampon n'étaient pas les mêmes que dans le cas présent. Il était dès lors intéressant de soumettre à des essais identiques aux précédents, dans le même

tube-laboratoire, un catalyseur ayant le poids et la longueur indiqués plus haut, mais constitué par des boulettes de platine pur, et de rechercher s'il ne se produit pas une perte d'activité du genre de celle qui vient d'être mise en évidence. Deux séries d'essais ont fourni les résultats suivants qui tranchent la question.

t	T	R	*t*	T	R
		Première série.			
759°	8,10	92,6	811°	7,29	89,1
600	8,07	96,4	646	6,86	92,9
713	7,02	95,2	644	9,15	92,9
725	8,73	94,7	785	9,04	90,3
705	7,88	96,3	556	8,91	89,7
649	7,59	97,0	638	8,29	98,8
593	7,32	94,8	652	8,73	96,2
675	8,28	97,2	699	8,49	96,5
		Deuxième série.			
769°	7,99	91,7	650°	7,94	99,5
712	7,77	95,8	661	8,47	98,5
686	7,93	96,6	594	7,52	93,3

Du fait qu'il a été possible d'employer concurremment les résultats des deux séries pour obtenir le graphique III, il résulte que la

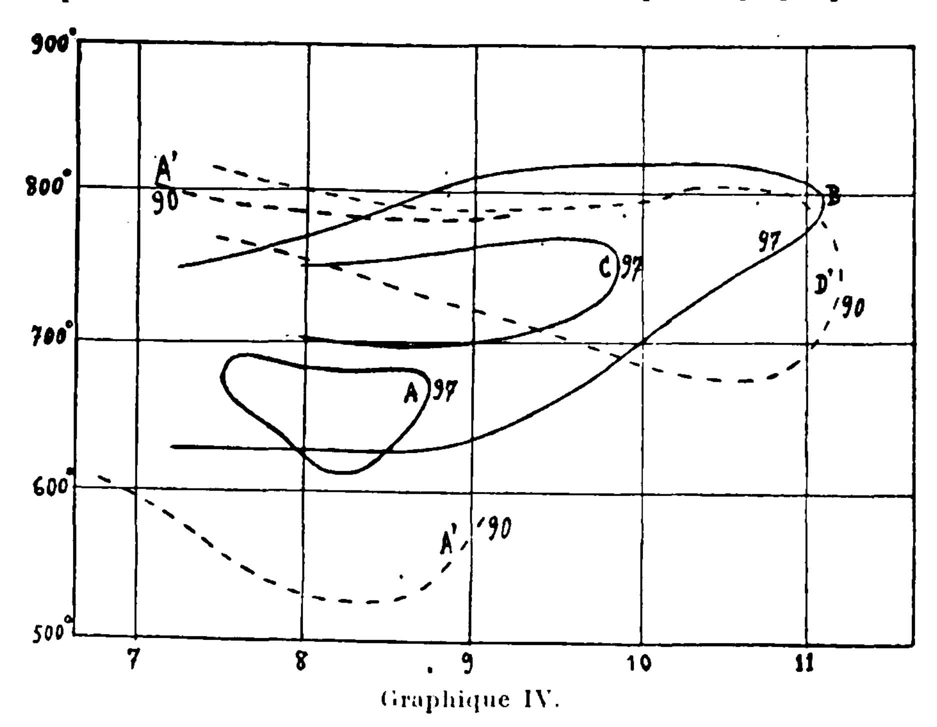


Graphique III. — Platine pur.

dépréciation en question ne se produit pas avec le platine. En passant des expériences de la première série à celles de la seconde, on ne constate pas l'apparition, dans le dispositif d'absorption, de fumées blanches dues à l'action des vapeurs nitreuses sur de l'ammoniac n'ayant pas réagi : ces fumées étaient visibles, dans le cas des échantillons de platine palladié, au cours des essais des deuxième et troisième séries effectués au-dessous de 750° (la proportion de l'ammoniac non transformé et non détruit entre le catalyseur et les flacons laveurs à soude n'atteignait toutefois pas le 1/200 de la masse de ce gaz soumise à l'oxydation catalytique).

Conclusions.

Les alliages platine-palladium étudiés se différencient nettement du palladium par les valeurs élevées qu'ils peuvent, de même que le platine, fournir pour le rendement; mais ils s'écartent du platine tant par leur température optima de fonctionnement, qui est plus élevée, que par leur aptitude à donner d'excellents résultats quand le titre en ammoniac est notablement supérieur au titre optimum trouvé dans les mêmes conditions pour ce métal. A ces deux points de vue, ils se rapprochent surtout du palladium dont la proportion est pourtant très faible, et il est assez remarquable que ce soit précisément l'alliage qui en contient le moins qui s'en rapproche le plus; ce fait est nettement mis en évidence par le graphique IV



Graphique IV.

où les courbes A, B, C relatives au rendement 97 0/0 sont celles trouvées respectivement pour le platine pur, le platine palladié

à 0,5 0/0 et le platine palladié à 5 0/0: les courbes A' et D' concernent le rendement 90 0/0 et se rapportent, la première, au platine pur, la seconde, au palladium pur.

Avec l'alliage à 0,5 0/0, il est d'autre part possible d'obtenir les rendements élevés entre de bien plus larges limites de température qu'avec le second alliage ou avec le platine.

Enfin, les deux catalyseurs considérés doivent à leur forte teneur en platine de ne pouvoir s'altérer aussi aisément que le palladium et de garder leur résistance mécanique; les essais tentés en vue d'examiner s'il est possible que le rendement soit abaissé par un changement de leur structure ont abouti sans doute assez rapidement à une perte d'activité appréciable, mais celle-ci, moins sensible d'ailleurs aux forts titres qui sont les plus intéressants pour la pratique, a pris un caractère permanent, et l'alliage à 0,5 0/0 de palladium a conservé sur le platine les avantages mentionnés plus haut.

Il importe toutefois de remarquer que les résultats précédents sont relatifs aux conditions expérimentales qui ont été précisées et ne permettent pas de dire lequel d'entre les catalyseurs étudiés constamment soumis à un régime donné de fonctionnement serait le moins rapidement mis hors de service sous l'action lentement vieillissante du mélange d'air et d'ammoniac.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 24. — Obtention de carbures deux fois acétyléniques vrais; par R. LESPIEAU.

(21.1.1925.)

Le bipropargyle, découvert par L. Henry, est le seul carbure présentant deux fois le groupement $-C{\equiv}CH$ des composés acétyleniques vrais qui soit réellement bien connu. On peut dire, en effet, du diacétylène de Baeyer qu'il n'a guère été qu'entrevu, puisque l'on n'a encore donné aucune de ses constantes, bien qu'il soit probable que son point d'ébullition soit situé au-dessus de zéro degré.

Parmi les modes d'obtention paraissant aptes à fournir des carbures de ce genre, il y a celui qui consiste à attaquer par la potasse les dérivés halogénés présentant deux fois le groupement $-CBr{=}CH^2$. Or j'ai montré que le propylène dibromé $CH^2{=}CBr{-}CH^2Br$ réagit facilement sur les dérivés magnésiens mixtes RMgBr avec formation de corps $R{-}CH^2{-}CBr{=}CH^2$. Si l'on veut arriver aux composés renfermant deux fois l'assemblage $-CBr{=}CH^2$, en utilisant toujours le propylène dibromé en question, il faudra, ou bien s'adresser à un magnésien RMgBr dont le radical R possédera déjà ce groupement halogéné non saturé, ou partir d'un dimagnésien mixte BrMg-R''-Mg-Br.

J'ai fait l'essai de ces deux modes d'obtention. Pour mettre en œuvre le premier, je me suis adressé au bromure $CH^2{=}CBr{-}CH^2{-}CH^2Br$ dont M. Pariselle et moi avons indiqué la préparation; il n'était pas évident qu'il donnerait un dérivé magnésien mixte

$CH^2=CBr-CH^2-CH^2MgBr$, car on n'a pu obtenir de tels dérivés se prêtant aux synthèses, ni avec le propylène bromé $CH^2=CBr-CH^2Br$, ni avec le bromure de triméthylène. M. Prévost sur ma demande a préparé une certaine quantité du bromure en C^4 dont il est question ici et a trouvé qu'il fournit un dérivé magnésien mixte.

Mais il se fait en même temps une certaine quantité du bromure $CH^2=CBr-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CBr=CH^2$ dont la présence est gênante car ce corps, difficile à séparer de son homologue inférieur, amène la présence d'un carbure diacétylénique en C^8 dans le diacétylénique que l'on se proposait d'obtenir, et nous n'avons pas encore achevé l'étude de cette réaction.

J'arrive alors à l'action du propylène 2.3-dibromé sur les dimagnésiens mixtes.

Le plus abordable de ces derniers est pour l'instant celui qui dérive du dibromopentane-1.5. J'ai préparé ce bromure en suivant la méthode de Braun à laquelle je n'ai apporté que de très légères modifications. Une molécule de benzoylpipéridine est additionnée d'une molécule de pentabromure de phosphore; le tout est chauffé jusqu'à commencement de distillation sous la pression ordinaire, on achève alors la distillation sous le vide de la trompe à eau. Le distillat est placé dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant; par un tube à brome on fait tomber lentement 115 gr. d'eau pour 100 gr. de benzoylpipéridine mise en œuvre. Il se dégage de l'acide bromhydrique qu'on envoie dans l'eau non encore entrée dans le ballon et maintenue froide. L'addition terminée, on attend quelques heures puis on fait bouillir doucement pendant 20 heures. Après refroidissement on ajoute beaucoup d'eau, neutralise sensiblement par du carbonate de soude, additionné d'un peu de soude et enfin épuise le tout à l'éther. Parti d'un kilogramme de pyridine, je suis arrivé à 1280 gr. de bromure de pentaméthylène, mais celui-ci n'était peut-être pas rigoureusement pur car son point d'ébullition était 92°-93° sous 10 mm. alors que Braun indique 104° sous 24 mm., mais je dois dire que je distillais très lentement (cinquante gouttes par minute) et que le produit obtenu possédait une bonne réfraction moléculaire: à 20°, densité 1,694, indice $n_D = 1,514$, d'où R.M. = 40,87, la théorie voulant 40,869. Sous la pression ordinaire, l'ébullition se produisait à 218° mais avec un peu de décomposition.

On a fait agir une demi-molécule de ce dibromure, soit 115 gr. sur un excès de magnésium (30 gr.) en copeaux placés dans une grande quantité d'éther. La réaction s'amorce facilement; quand tout le bromure a été ajouté on abandonne une nuit, puis chauffe quelques heures au réfrigérant ascendant. On laisse ensuite refroidir et décante dans une ampoule à brome.

On fait tomber le contenu de celle-ci dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et contenant du propylène dibromé dilué dans trois fois son volume d'éther. Il se produit une réaction assez vive, et si l'on a employé peu d'éther, on ne tarde pas à voir apparaître un solide blanc; dans le cas contraire, et c'est préférable, ce solide n'apparaît que vers la fin de l'addition du magnésien. Celle-ci terminée on abandonne quelques heures, puis distille l'éther qui veut bien s'en aller au bain-marie. Il reste ensuite une masse pâteuse

dans le ballon ; on laisse refroidir, ajoute de l'éther, puis de l'eau acidulée, et l'on fait quelques extractions à l'éther.

Après expulsion de ce solvant il reste un mélange liquide de corps bromés que l'on distille sous 10 à 15 mm. et qui passe alors de 30 à 300° environ, ne laissant qu'un résidu peu important. Ce distillat est soumis à de nombreuses distillations fractionnées ; on a pu ainsi, mais non sans difficulté, séparer quatre composés nouveaux à un état de pureté suffisant pour en permettre l'analyse. Même alors qu'une fraction passe à une température constante, entre un ou deux degrés par exemple, l'analyse y indique souvent un excès de brome sensible, et la réfraction moléculaire donne à penser que la densité est trop forte, du moins pour les quatre corps nouveaux ; ceux-ci en effet sont accompagnés ici, et il est assez pénible de les en débarrasser complètement, par du dibromopropylène et du bromure de pentaméthylène qui ont échappé à la réaction, et ces derniers composés sont les plus riches en brome et les plus denses des six.

Quand la distillation fractionnée ne se moutre pas suffisamment efficace, on ajoute à la fraction isolée du méthylate de sodium en quantité correspondant à peu près à l'excès de brome signalé par l'analyse. En agissant à froid, on ne touche pas ainsi sensiblement aux groupes $-CBr=CH^2$ tandis que les $-CH^2Br$ sont transformés en $-CH^2OCH^3$, ce qui donne des produits beaucoup plus volatils et par suite facile à éliminer.

En opérant de la sorte on a pu isoler les corps suivants :

1.	A 36°	sous	10	mm.	le propylène dibromé	$CH^2=CBr-CH^2Br$
2.	A 60-61°	—	10	—	le bromooctène	$CH^2=CBr-(CH^2)^5-CH^3$
3.	A 90-91°	—	11	—	le bromure	$CH^2Br(CH^2)^3CH^2Br$
4.	A 120-121°	—	11	—	l'alcool	$CH^2=CBr-(CH^2)^5-CH^2OH$
5.	A 150-151	—	11	—	le bromure	$CH^2=CBr-(CH^2)^7-CBr=CH^2$
6.	A 200-202	—	10	—	—	$CH^2=CBr(CH^2)^{12}-CBr=CH^2$

Les points d'ébullition des produits 1 et 3, c'est-à-dire des corps mis en œuvre retrouvés intacts, sont ici un peu plus bas qu'ils ne le seraient si les corps étaient tout à fait purs. On ne s'est pas efforcé de les purifier complètement, leur identité n'étant pas douteuse. D'ailleurs le premier, par la poudre de zinc et l'alcool, a fourni de l'allène et la cryoscopie acétique lui a assigné un poids moléculaire de 198 (théorie 200) ; pour le troisième elle indiquait 221 (théorie 230) et la réfraction moléculaire de ce corps était celle du bromure de pentaméthylène.

Dans un premier essai on avait mis plus de deux molécules de dibromopropylène pour une de bromure de pentaméthylène mais il fut retrouvé, intact, plus d'une molécule du bromure non saturé, aussi dans les recherches ultérieures n'en mit-on qu'une molécule pour une.

La présence du bromooctène $CH^2=CBr-(CH^2)^5CH^3$ s'explique si l'on admet que le propylène dibromé a pu n'agir que sur une des extrémités du dérivé dimagnésien. En tout cas sa présence est bien réelle. Un premier dosage du brome a indiqué 42,91 0/0 au lieu

de 41,88, mais après traitement par un peu de méthylate de sodium et distillation, on y a trouvé 42,17 seulement.

Avant cette purification on avait mesuré le poids moléculaire par cryoscopie acétique, trouvé 191, théorie 199, et la réfraction moléculaire : A 20°, densité 1,158, indice 1,4715, d'où R. M. = 46,06, théorie 46,407. On a vérifié que ce corps fixe facilement le brome.

M. Bourguel, à qui j'avais fourni 48 gr. de cet octène bromé l'ayant traité par 2 molécules d'amidure de sodium au sein du pseudocumène en a retiré, après décomposition du dérivé sodé qui s'était formé, 22 gr. d'octène $CH\equiv C-(CH^2)^5-CH^3$, dont 15 gr. passant à 125,5-126°,2 et 7 gr. à 126-127°,5. Le rendement de l'opération a donc été d'environ 70 0/0.

L'alcool $CH^2=CBr-(CH^2)^5-CH^2OH$ n'a été rencontré qu'en faible quantité ; sur lui on a fait les mesures suivantes : cryoscopie acétique 211, théorie 207 ; Br 0/0 39,9, théorie 39,989. A 21°, densité 1,272, indice 1,499, d'où R. M. = 47,80, théorie 47,93.

C'est bien un composé éthylénique car il fixe le brome et c'est bien un alcool car il donne facilement avec le carbanile des cristaux qui purifiés par recristallisation dans le pétrole (bouillant à 80°) fondent à 52,5-53°,5, et renferment 25,07 0/0 de brome, théorie 24,54.

Le composé $CH^2=CBr-(CH^2)^7CBr=CH^2$ est celui que l'on attendait normalement et c'est aussi celui des quatre corps nouveaux signalés ici qui est le plus abondant. Il fixe facilement le brome ; il a fourni les nombres suivants : cryoscopie acétique 323, théorie 310. Br 0/0 51,06, théorie 51,61. A 25°, densité 1,359, indice 1,504, d'où R. M. = 67,54, théorie 67,69.

Undécadiine $CH\equiv C-(CH^2)^7-C\equiv CH$. En vue de passer du corps précédent à un composé diacétylénique, on l'a attaqué par la potasse (six molécules) en solution alcoolique pâteuse au bain-marie.

Il s'est fait rapidement un dépôt de bromure de potassium ; on a alors laissé partir l'alcool qui s'éliminait au bain-marie puis on a jeté le résidu dans l'eau. Il a surnagé un liquide qui, séché au chlorure de calcium a passé de 80 à 90° sous 12 mm. et il est resté un résidu qu'on a traité à nouveau par la potasse alcoolique. On a obtenu finalement, avec un bon rendement, le carbure $CH\equiv C-(CH^2)^7-C\equiv CH$ liquide à odeur rappelant l'orange. Eb. = 82,5-83° sous 12 mm., fus. à — 17° ; à 21°, densité 0,8182, indice 1,453, d'où R. M. = 48,89, théorie 48,96. Cryoscopie acétique 143, théorie 148 ; C 0/0, 88,61 : H 0/0, 10,67 ; théorie 89,19 et 10,81.

Ce corps précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal et en blanc le nitrate d'argent alcoolique. Ce dernier précipité répond à la formule $C^{11}H^{14}Ag^2 2NO^3Ag$. (Ag 0/0, trouvé 60,64, théorie 61,53). C'est donc bien un composé deux fois acétylénique vrai.

Lors de sa rectification. on a obtenu des queues passant sous 12 mm. à 104° plus légères que l'eau, et à 120° plus denses que ce liquide ; dans les deux on trouve du brome, toutes deux précipitent le nitrate d'argent alcoolique, ainsi que le chlorure cuivreux ammoniacal. Je n'en ai pas eu assez pour voir s'il s'agissait d'isomères formés par déplacement d'une des triples liaisons mélangés avec le corps $CH\equiv C-(CH^2)^7CBr=CH^2$ dont la présence est probable ici.

Le sixième composé bromé $CH^2=CBr(CH^2)^{12}CBr=CH^2$ se forme ici

La suite de la présence du dimagnésien $CH^2MgBr-(CH^2)^8-CH^2MgBr$ dont la formation a déjà été signalée lors de l'attaque du magnésium par le bromure de pentaméthylène, par MM. Grignard, Vignon, Braun.

Ce bromure diéthylénique se solidifie quand on le refroidit par un mélange de glace et de sel. Le point de fusion semble être aux environs de — 5°. Il fixe le brome. Cryoscopie acétique 400, théorie 380. Br 0/0, 42,60; théorie 42,10. A 20°, densité 1,221, indice 1,497, d'où R. M. = 91,07, théorie 90,71.

Hexadécadiine $CH{\equiv}C-(CH^2)^{12}-C{\equiv}CH$. Traité comme le composé 5 le bromure 6 a fourni un liquide se concrétant spontanément en cristaux, mais il restait un peu d'huile. On a essayé deux modes de purification : 1° distillation 152-155° sous 12 mm. ; 2° essorage sur assiette poreuse. Ce second procédé paraît préférable. On fait recristalliser par refroidissement d'une solution alcoolique chaude. Si celle-ci n'est pas trop concentrée, on obtient de belles paillettes brillantes rappelant celles que forme l'acide borique ; l'évaporation de l'alcool à froid en fournit encore. Ces paillettes fondent à 44-45°. Cryoscopie acétique 215, théorie 218°. C 0/0, 87,90; H 0/0, 11.66; théorie 88,07 et 11,92.

C'est bien un composé diacétylénique deux fois vrai, il précipite le chlorure cuivreux ammoniacal et le nitrate d'argent alcoolique. Dans ce dernier précipité on a trouvé Ag 0/0 55,59, théorie pour $C^{16}H^{24}Ag^2 2NO^3Ag$ 55,95.

Au delà du sixième composé bromé il en passe encore d'autres, mais les fractionnements sont difficiles et la matière peu abondante aussi n'a-t-on pu déterminer leur nature.

N° 25. — Recherches sur le dibutanal (éthyl-2 hexanolal-3-1) et sur l'α-éthyl β-propyl acroléine (éthyl-2 hexénal-2-1); par MM. V. GRIGNARD et A. VESTERMAN.

(10.2.1925.)

Poursuivant des recherches commencées depuis longtemps dans ce laboratoire sur l'aldolisation et la cétolisation, nous nous sommes proposé d'étudier la condensation du butanal sur lui-même.

Cette condensation a déjà été réalisée par différents chimistes qui, dans des conditions opératoires difficiles, et avec des rendements généralement médiocres, n'ont pu obtenir que la deuxième phase de la réaction, c'est-à-dire l'aldéhyde éthylénique. Ainsi Raupenstraucher (1), en chauffant le butanal avec de l'acétate de soude, en tube scellé, n'a obtenu qu'un rendement de 13 0/0. En chauffant de même avec de la soude, il a atteint 50 0/0, en portion 163-180°. Gorhan (2) a fait bouillir le butanal avec de la soude ou de l'acide sulfurique dilués ; il retrouvait 70 0/0 de butanal inaltéré.

(1) *Mon. für Ch.*, 1887, t. **8**, p. 108.
(2) *Mon. für Ch.*, 1905, t. **26**, p. 74.

L'un de nous, en collaboration avec divers élèves (1), a élaboré une méthode de condensation qui conduit, au contraire, et avec de bons rendements, à la première phase de la condensation, c'est-à-dire à l'aldol ou au cétol. Le principe est le suivant : réaliser un milieu réactionnel à deux phases; d'un côté, l'aldéhyde (ou les aldéhydes, ou la cétone et l'aldéhyde) à condenser, dissous dans un solvant convenable, ordinairement l'éther; d'autre part, un agent de condensation énergique (alcali), dissous dans un solvant (eau) non miscible avec le premier. En agitant violemment, tout en maintenant la température assez basse, l'aldéhyde qui se dissout, en petite quantité, dans la phase aqueuse est immédiatement condensé, mais l'aldol formé repasse aussitôt dans la phase éthérée, où il est beaucoup plus soluble, et échappe ainsi, en grande partie, à l'action déshydratante, polymérisante ou résinifiante du réactif.

Déjà V. Grignard et Dubien (2), en étudiant, d'après cette méthode, la condensation du butanal avec l'acétone, avaient obtenu une petite quantité de dibutanal. Nous avons mis au point un procédé de préparation de ce corps qui nous donne des rendements de l'ordre de 75 0/0.

Ce dibutanal est un liquide mobile qui se transforme peu à peu en son dimère suivant la règle habituelle pour les aldols. Au bout de 6 mois la transformation est à peu près intégrale.

Le dibutanal se déshydrate facilement quand on le distille en présence d'une trace d'iode, suivant la méthode de H. Hibbert. Il fournit ainsi l'α-éthyl β-propyl acroléine :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle C^2H^5}{CH}}\text{-}CHO = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}\overset{\displaystyle C^2H^5}{C}\text{-}CHO + H^2O$$

Ayant ainsi toutes facilités pour nous procurer les deux corps ci-dessus, nous en avons profité pour étudier leurs aptitudes réactionnelles vis-à-vis des organomagnésiens. Ce travail n'a d'ailleurs porté que sur les deux premiers termes. L'aldol nous a donné, avec de bons rendements les β-glycols correspondants.

L'aldéhyde éthylénique a fourni de même les alcools α-éthyléniques avec des rendements de même ordre.

Ceux-ci, par déshydratation catalytique sur l'alumine, se transforment quantitativement en hydrocarbures diéthyléniques.

Tous ces nouveaux composés présentent les propriétés habituelles de leurs séries respectives (3).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dibutanal (éthyl-2 hexanolal-3-1). — Le butanal nécessaire a été préparé en oxydant catalytiquement l'alcool *n*-butylique sur

(1) V. Grignard et J. Reif. *Bull.*, 1907, p. 114. — V. Grignard et P. Abelmann. *Bull.*, 1910, p. 638.

(2) *Ann. de Ch.*, 1924, t. 2, p. 282; *Thèse* Dubien, Lyon, 1924.

(3) Cette étude, quoique moins étendue, est parallèle à celle effectuée dans le même laboratoire par P. Abelmann (Thèse de l'Université de Lyon, 1910) sur le dipropanol et la méthyl-éthyl-acroléine.

l'amiante argentique, suivant les indications de Moureu et Mignonac (1), et en utilisant l'air comme agent d'oxydation. Le rendement n'a pas dépassé 60 0/0, en raison des pertes par entraînement que l'on n'arrive pas à éviter, même avec 4 ou 5 récepteurs en série refroidis par un mélange réfrigérant.

Pour la préparation du dibutanal, suivant la méthode de Grignard et Abelmann, on introduit dans un flacon de 1,5 lit., 125 gr. de butanal et 375 gr. d'éther. On place ce flacon dans un mélange réfrigérant sur une machine à agiter et, par un entonnoir à robinet, on fait tomber peu à peu, par portions de 10 à 15 cc., 200 cc. d'une solution de potasse à 15 0/0. On agite énergiquement et on règle la vitesse d'écoulement de façon que la température se maintienne entre 6 et 8°. La réaction dure ainsi à peu près 1 heure 20 minutes. La couche éthérée reste incolore et la couche aqueuse doit être également incolore ou à peine colorée, autrement ce serait un indice qu'il y a eu, plus ou moins, résinification. Après la décantation cette couche aqueuse se fonce peu à peu et finit par devenir rouge brique. Aussi, après séparation de la portion éthérée, doit-on, sans attendre, l'agiter deux ou trois fois à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies, lavées à l'acide acétique dilué, puis au bicarbonate de soude et desséchées sur le sulfate de sodium anhydre. On chasse l'éther et on distille le résidu jusque vers 90-100° sous 100-105 mm. Le reste est constitué par du dibutanal presque pur, qui distille entre 100-102° sous 12 mm. Le rendement en produit distillé varie, suivant les opérations, entre 65 et 75 0/0, mais il est en réalité plus élevé car il y a dédoublement partiel au cours de la distillation. Aussi est-il préférable, quand on veut préparer l'aldéhyde éthylénique, de déshydrater directement le dibutanal sans le distiller.

Le dibutanal fraîchement distillé est un liquide incolore et mobile. Ses constantes ont été trouvées sensiblement identiques à celles déjà données par Grignard et Dubien.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 66,1 ; H 0/0, 11,4. — Calculé : C 0/0, 66,67 ; H 0/0, 11,11 ; $d_{10,3} = 0,9510$; $n_D^{10,3} = 1,44536$; d'où : $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 40,83$. Calculé : R. M. = 40,62.

Il ne tarde pas à se polymériser progressivement. Une semaine après sa préparation, il est déjà très visqueux ; au bout de six mois il est transformé complètement en une masse solide blanche dont le poids moléculaire a été trouvé, par cryoscopie, égal à 271, la théorie pour le dimère étant 288.

α-Ethyl β-propyl acroléine (Ethyl-2 hexénal-2-1). — Le dibutanal a été distillé en présence d'une trace d'iode, 0gr,01 à 0gr,02 par opération, suivant la méthode de H. Hibbert (2). Il est nécessaire d'employer un ballon à col court pour faciliter le départ de l'eau et éviter les soubresauts, et, en outre, de distiller lentement pour que la déshydratation soit complète. On distille d'abord à la pression

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1921, p. 88.
(2) *J. Chem. Soc.*, 1915, p. 1748.

ordinaire jusqu'à 95°; le distillat se sépare en deux couches. On continue jusqu'à 65°, sous 18 mm. On décante alors la couche aqueuse, on dessèche l'aldéhyde, ordinairement un peu jaune, et on rectifie à nouveau dans le vide.

L'éthyl-2 hexénal-2-1 passe à 55°, sous 12 mm. Le rendement est de 75 à 80 0/0 par rapport au dibutanal pur et peut atteindre 60 0/0 par rapport au butanal, si l'on déshydrate directement le dibutanal sans le distiller.

L'α-éthyl β-propyl acroléine est un liquide incolore d'odeur agréable qui, comme nous l'avons vu plus haut, a été déjà préparé par d'autres méthode beaucoup moins avantageuses.

Ethyl-2 heptènol-3-2. — La réaction des organomagnésiens avec les corps précédents a été réalisée suivant la méthode habituelle, c'est-à-dire en faisant tomber l'aldol, ou l'aldéhyde éthylénique, dans la solution éthérée du magnésien.

Pour le premier terme, nous avons employé le bromure de méthyle, déjà utilisé avec avantage par d'autres chimistes. Dans CH^3MgBr éthéré, on fait tomber, en agitant, 1 mol. d'éthyl-propyl-acroléine dissoute dans un volume égal d'éther anhydre, et on termine la réaction en chauffant au B.-M., pendant 1 heure et demie à 2 heures. On hydrolyse sur de la glace pilée et on dissout la magnésie par addition d'acide acétique dilué. On décante et on extrait deux fois la couche aqueuse à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies et neutralisées au bicarbonate de soude, puis on lave au bisulfite pour éliminer l'aldéhyde qui n'aurait pas réagi.

Ce traitement affaiblit la teinte un peu jaunâtre de la liqueur. On lave de nouveau au bicarbonate, on sèche sur le sulfate de sodium anhydre, on chasse l'éther et on rectifie.

L'alcool éthylénique passe à 84-86° sous 13 mm.; le rendement est de 70 0/0 par rapport à l'aldéhyde employé.

Il est désavantageux dans ce cas, aussi bien que dans les suivants, d'employer des iodomagnésiens, car il reste toujours des traces d'iode qui provoquent des déshydratations partielles et affaiblissent notablement les rendements.

L'éthyl-2 hepténol-3-2 est un liquide incolore d'odeur agréable qui a donné à l'analyse :

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 75,8; H 0/0, 12,8. — Calculé : C 0/0, 76,06; H 0/0, 12,68. En outre : $d_{14,4}^{\prime} = 0,8559$; $n_{4}^{14.4} = 1,45217$; d'où : $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d} = 44,77$. Calculé : R. M. = 44,66.

Nous avons préparé son éther acétique en chauffant pendant 7 à 8 heures, à 145-155°, un mélange de 10 gr. de l'alcool et de 30 gr. d'anhydride acétique. Il bout à 83-85° sous 11 mm. C'est un liquide incolore dont l'odeur est agréable, sans note particulière.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 71,6; H 0/0, 11,0. — Calculé : C 0/0, 71,74; H 0/0, 10,87.

Ethyl-4 octènol-4-3. — L'homologue supérieur a été préparé de la même manière, au moyen de C^2H^5MgBr, en excès de 20 à 25 0/0

sur l'aldéhyde. Après purification, l'éthyl-4 octènol-4-3 distille entre 83 et 86°, sous 8 mm., et à 139-142°, sous 106 mm. Rendement 70 0/0. C'est un liquide incolore, d'odeur très agréable. L'analyse a donné :

Trouvé	C = 77,3	H = 12,9
Calculé	C = 76,92	H = 12,82

Elle semble indiquer la présence d'une trace d'hydrocarbure. Cependant la réfraction moléculaire est théorique :

$$d_{14,2} = 0,8571 \qquad n_D^{14,2} = 1,4357$$

d'où : $$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{d} = 49,255 \qquad \text{Calculé } Rm = 49,258$$

Ethyl-3 heptanediol-2-4. — Les glycols ont été obtenus en opérant comme précédemment sur le dibutanal. La seule différence est qu'il faut employer une molécule de magnésien supplémentaire pour bloquer la fonction alcool de l'aldol. Le CH^3MgBr donne ainsi l'éthyl-3 heptanediol-2-4 avec un rendement de 75 0/0. C'est un liquide incolore, visqueux, d'odeur agréable, qui bout à 126° sous 10 mm.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 67,9; H 0/0, 12,6. — Calculé : C 0/0, 67,50; H 0/0, 12,50.

Réfraction. — $n_D^{14,4} = 1,44977$; $d_{14,4} = 0,9281$; d'où : $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{d} = 46,31$. Calculé : R. M. = 46,51.

Ethyl-4 octanediol-3-5. — Ce glycol a été obtenu par l'action de C^2H^5MgBr. Rendement 70 0/0. Il est très analogue au précédent et il distille nettement à 183° sous 105 mm., et à 131° sous 14 mm.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 68,7 ; H 0/0, 12,7. — Calculé : C 0/0, 68,96; H 0/0, 12,64.

Réfraction. — $n_D^{15} = 1,45237$; $d_{15} = 0,9255$; d'où : $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{d} = 50,72$. Calculé : R. M. = 51,17.

Hydrocarbures diéthyléniques. — La déshydratation de nos alcools éthyléniques a été étudiée de diverses manières.

L'iode, employé suivant la méthode de Hibbert, n'a pas une action suffisamment énergique.

L'acide sulfurique, utilisé depuis longtemps dans ce laboratoire a été en particulier essayé par P. Abelmann (*loc. cit.*) sur des alcools du même type, dérivés de l'aldéhyde tiglique. Comme dans notre cas, les résultats furent mauvais, parce que, si la déshydratation est complète, il y a, en revanche, résinification abondante (1).

La déshydratation catalytique sur l'alumine a donné au contraire d'excellents résultats. On fait tomber l'alcool goutte à goutte, dans

(1) Cependant Kyriakides a pu préconiser l'acide sulfurique pour déshydrater des alcools de type peu différent. Il a obtenu également d'excellents résultats par catalyse sur le phosphate d'alumine. *J. Am. ch. S.*, 1914, p. 980-987.

un tube contenant 3 nacelles remplies d'alumine et chauffé au four électrique entre 310° et 350°. Les produits de la réaction sont condensés et recueillis dans un vase bien refroidi. La réaction est assez rapide et quantitative. On décante la couche aqueuse, on sèche l'hydrocarbure et on le distille.

Ethyl-3 heptadiène-1-3. — C'est le produit de déshydratation de l'éthyl-3 hepténol-3-2. Sa constitution est vraisemblablement établie par ce fait qu'il ne précipite pas le bichlorure de mercure et, par suite, ne saurait être allènique.

C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable, bouillant à 84-86° sous 102 mm.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 86,7 ; H 0/0, 13,0. — Calculé : C 0/0, 87,10 ; H 0/0, 12,90.

Réfraction. — $n_D^{15} = 1,46186$; $d_{15}^{15} = 0,7913$; d'où : $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 43,03$. Calculé : R. M. = 42,739.

Ethyl-4 octadiène-2-4. — L'homologue supérieur de l'hydrocarbure précédent distille à 105-107° sous 90-95 mm. Ses propriétés sont analogues.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 86,4 ; H 0/0, 13,2. — Calculé : C 0/0, 86,95 ; H 0/0, 13,05.

Réfraction. — $n_D^{15,1} = 1,46553$; $d_{15,1}^{15,1} = 0,7981$; d'où : $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 47,84$. Calculé : R. M. = 47,342.

On voit que ces deux hydrocarbures présentent des exaltations respectives de 0,3 et 0,5 qui s'accordent bien avec l'existeuce de deux doubles liaisons conjuguées.

Institut chimique de Lyon.
Laboratoire de Chimie générale.

N° 26. — Sur les aptitudes migratrices des radicaux organiques. 2e partie (1). Comparaison des radicaux p-anisyle et phényle; par MM. TIFFENEAU et OREKHOFF.

(21.1.1925.)

Dans notre introduction théorique sur les aptitudes migratrices des radicaux organiques, nous avons signalé que le radical *p*-anisyle possède une aptitude migratrice de beaucoup supérieure à celle du phényle.

Dans le présent mémoire, nous allons décrire les faits expérimentaux sur lesquels est basée cette conclusion.

Pour comparer les aptitudes migratrices de ces deux radicaux, nous avons recouru à la fois aux deux modes de transpositions pinacolique et semi-pinacolique qui se prêtent le mieux à cette comparaison. Le premier a été réalisé par l'action des agents

(1) 1re partie. TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. **35**, p. 1639.

déshydratants sur la di-méthoxybenzopinacone symétrique :

$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle COH - COH \langle \begin{matrix} C^6H^4\text{-}OCH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

(Type pinacolique).

$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle \underset{\underset{|}{O}}{\overset{}{C}} - \underset{|}{C} \langle \begin{matrix} C^6H^4\text{-}OCH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

le second, par l'action de NO^3Ag sur l'iodhydrine dérivée de l'anisylphényléthylène dissymétrique :

$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle C(OH)\text{-}CH^2I \xrightarrow{-HI} \begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle \underset{\underset{|}{O}}{C} - \underset{|}{C} \langle \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

(Type semipinacolique)

Il est facile de voir que la partie de la molécule qui doit être le siège de la transposition est identique dans les deux cas :

$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle \underset{\underset{|}{O}}{C} - \underset{|}{C} \langle$$

La di-*p*-méthoxybenzopinacone a été obtenue soit en faisant réagir C^6H^5MgBr sur l'anisile $CH^3O.C^6H^4.CO.CO.C^6H^4.OCH^3$, soit en réduisant la *p*-anisylphénylcétone par l'amalgame d'aluminium. La déshydratation de cette pinacone par l'acide sulfurique à 50 0/0 ou par le chlorure d'acétyle conduit à un produit unique, fusible à 125-126°, pour lequel nous pouvons envisager les deux formules suivantes :

$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle COH - COH \langle \begin{matrix} C^6H^4\text{-}OCH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle \underset{\underset{|}{O}}{C} - C \langle \begin{matrix} C^6H^4\text{-}OCH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle C\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \quad \text{(I)} \qquad \begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle C\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3 \quad \text{(II)}$$

La première de ces pinacolines (I) résulte comme on le voit de la migration de l'anisyle, tandis que la deuxième (II) est produite par la migration du phényle. Pour décider entre ces deux formules nous avons soumis le produit de déshydratation au dédoublement par la potasse alcoolique. Dans ces conditions, ces deux pinacolines devraient se dédoubler comme suit :

$$(I) \quad \left.\begin{matrix} CH^3O-C^6H^4 \\ CH^3O-C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right> C-CO-C^6H^5 \rightarrow \left.\begin{matrix} CH^3O-C^6H^4 \\ CH^3O-C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right> CH + HOOC-C^6H^5$$

$$(II) \quad \left.\begin{matrix} CH^3O-C^6H^4 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right> C-CO-C^6H^4-OCH^3 \rightarrow$$

$$\left.\begin{matrix} CH^3O-C^6H^4 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right> CH + HOOC-C^6H^4-OCH^3$$

La première pinacoline devrait donc donner du dianisylphénylméthane et de l'acide benzoïque, et la seconde de l'anisyldiphénylméthane et de l'acide anisique.

L'expérience nous a montré que notre pinacoline se dédouble en donnant de l'acide benzoïque et un corps fusible à 100-101° que nous avons identifié avec le dianisylphénylméthane alors que l'anisyl-diphénylméthane fond à 63-64°.

Pour compléter l'identification, nous avons soumis la pinacoline à l'action du bromure d'éthyle magnésium. On sait que la benzopinacoline, traitée par les organomagnésiens de la série acyclique, subit une réduction avec formation de l'alcool benzopinacolique :

$$(C^6H^5)^3C-CO-C^6H^5 \rightarrow (C^6H^5)^3C-CH(OH)-C^6H^5$$

Notre pinacoline s'est comportée, dans cette réaction, de la même manière et nous a donné l'alcool benzopinacolique correspondant que nous avons trouvé identique avec le produit obtenu par M[lle] Lévy dans l'action du C^6H^5MgBr sur l'aldéhyde dianisylphénylacétique :

$$\left.\begin{matrix} CH^3O-C^6H^4 \\ CH^3O-C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right> C-COC^6H^5 \rightarrow \left.\begin{matrix} CH^3O-C^6H^4 \\ CH^3O-C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right> C-CH(OH)-C^6H^5$$

$$\nearrow$$

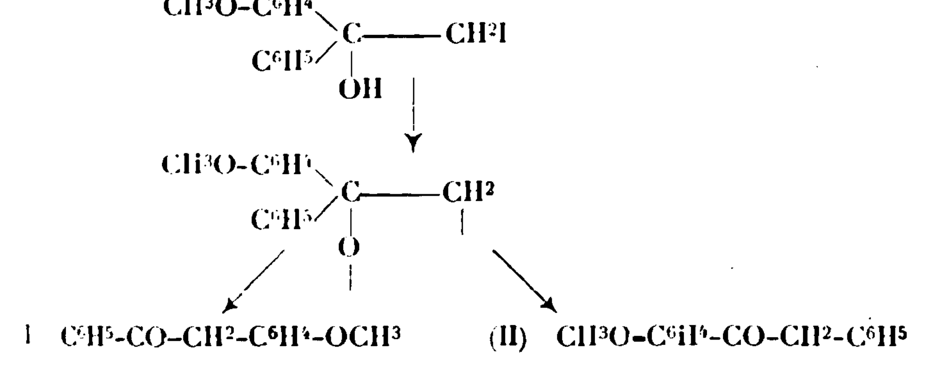
$$\left.\begin{matrix} CH^3O-C^6H^4 \\ CH^3O-C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right> C-CHO + C^6H^5MgBr$$

Cet ensemble de faits prouve que la déshydratation s'est produite avec migration *exclusive* du groupe *p*-anisyle.

Nous pouvons signaler, à ce propos, que si on soumet la *p*-méthoxybenzophénone à la réduction par la poudre de zinc et l'acide acétique, on obtient, non pas la pinacone, mais directement son

produit de déshydratation qui est naturellement identique avec la pinacoline P. F. 125-126° dont nous avons parlé plus haut. On sait que la benzophénone et la *p*-méthylbenzophénone, réduites dans les mêmes conditions, donuent les pinacones correspondantes. Le comportement différent de l'anisylphénylcétone semble être lié à la présence d'un groupe méthoxy en *position para*. En effet, nous avons trouvé que la 4.4' et la 3.4-diméthoxybenzophénone se comportent de même et donnent directement les *pinacolines* transposées. Par contre, la 2.5-diméthoxybenzophénone qui ne contient pas de groupe CH^3O- dans cette position, donne, d'après H. Kauffmann (1), naissance à la *pinacone* correspondante.

Quant à l'iodhydrine $CH^3O.C^6H^4C.(C^6H^5)(OH).CH^2I$ qui a été obtenue par fixation de IOH sur l'anisylphényléthylène dissymétrique, elle perd, sous l'action de NO^3Ag ou de HgO, une molécule de HI et donne un produit de nature cétonique, pour lequel nous avions à choisir entre les deux formules suivantes :



Le choix entre ces deux formules était facilité par le fait que la cétone II (anisyl-benzylcétone) est connue, ainsi que plusieurs de ses dérivés (2).

Cette cétone fond à 74-75°; elle donne une oxime, P. F. 111°, un dérivé isonitrosé, P. F. 130-131°, ainsi qu'un dérivé benzylé, P. F. 102°. Or, le produit de l'action de NO^3Ag sur l'iodhydrine possède des propriétés tout à fait différentes : il fond à 98-99°, son oxime à 133-134°; son dérivé benzylé à 135-136°; enfin, le nitrite d'amyle le transforme en un mélange de deux dérivés isonitrosés (probablement stéréoisomères) fusibles respectivement à 115-116° et à 163-164°.

Nous sommes par conséquent autorisés à lui attribuer la constitution d'une *p*-méthoxy-désoxybenzoïne : $CH^3O.C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^5$.

Comme il est facile de le voir, d'après les schémas précédents, ce corps est formé, à partir de l'iodhydrine, par *migration exclusive du groupe anisyle*.

Nous pouvons donc conclure qu'*aussi bien en série pinacolique qu'en série semipinacolique, l'aptitude migratrice du groupe anisyle est nettement supérieure à celle du groupe phényle.*

(1) H. Kauffmann. *Lieb. Ann.*, 1905, t. **344**, p. 46.
(2) Ney. *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 2450. Meisenheimer et Jochelson. *Lieb. Ann.* 1907, t. **355**, p. 291.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1.2-Diphényl-1.2-di-p-anisyl-éthane-diol-1.2.

(Diméthoxybenzopinacone symétrique.)

$$
\begin{array}{ccc}
CH^3O\text{-}C^6H^4 & & C^6H^4\text{-}OCH^3 \\
& \diagdown \quad \diagup & \\
& COH\text{-}COH & \\
& \diagup \quad \diagdown & \\
C^6H^5 & & C^6H^5
\end{array}
$$

Dans une solution éthérée de bromure de magnésium phény préparée avec 95 gr. de bromobenzène et 14 gr. de magnésium, · ajoute, par petites fractions, 27 gr. de *p*-anisile $CH^3O.C^6H^4.C$ $CO.C^6H^4.OCH^3$ finement pulvérisé (6 mol. de magnésien po 1 mol. de dicétone). La réaction est assez calme et l'anisile dissout rapidement. On chauffe 4 à 5 heures au bain-marie et décompose par la glace et SO^4H^2 dilué. La solution éthérée e lavée à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 et concentrée par distillation bain-marie. Le glycol commence à se déposer déjà à chaud. On filtre et on lave avec un peu d'éther. L'eau-mère éthérée est distill au bain-marie; elle laisse un résidu huileux qui cristallise rapideme par refroidissement. Les deux produits sont purifiés par cristallisa tion dans l'alcool chaud, dans lequel le glycol est difficileme soluble. Il cristallise en très petites aiguilles incolores, fusibles 170-171°, il est très soluble dans le benzène, peu soluble da l'éther et l'alcool; SO^4H^2 concentré le dissout avec une colorati rouge violacé très intense. (Rendement 25 gr.).

Analyse. — Subst., $0^{gr},1936$; CO^2, $0^{gr},5585$; H^2O, $0^{gr},1058$; subst., $0^{gr},18$ CO^2, $0^{gr},5257$; H^2O, $0^{gr},0973$. — Calculé pour $C^{28}H^{26}O^4$: C 0/0, 78,87; H 6,10. — Trouvé : C 0/0, 78,68 et 78,86; H 0/0, 6,11 et 5,99.

Déshydratation de la diméthoxybenzopinacone symétrique. 1.1-Di-p-anisyl-1.2-diphényléthanone.

$$
\begin{array}{l}
CH^3O\text{-}C^6H^4 \\
\qquad\qquad \diagdown \\
CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}C\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \\
\qquad\qquad \diagup \\
\qquad C^6H^5
\end{array}
$$

a) *Déshydratation par SO^4H^2 à 50 0/0.* — 5 gr. de glycol so chauffés à reflux avec 100 cc. de SO^4H^2 à 50 0/0. Le glycol com mence rapidement à se ramollir et se transforme au bout d'une dem heure de chauffage en une huile épaisse. On laisse bouillir penda une heure, on dilue à l'eau et on laisse refroidir. Il se dépose un masse dure et résineuse. On décante l'eau, on rince à l'eau pure on dissout dans l'alcool chaud. Par refroidissement il se dépo 4,5 gr. de petits cristaux blancs. Recristallisée une seconde fo dans l'alcool, la pinacoline se présente sous forme de très petit

cristaux incolores P. F. 125-126°. Elle est très soluble dans le benzène, l'éther et l'acide acétique, peu soluble dans l'alcool froid.

Analyse. — Subst., 0gr,1489; CO^{2}, 0gr,4501; $H^{2}O$, 0gr,0785. — Calculé pour $C^{28}H^{24}O^{3}$: C 0/0, 82,35; H 0/0, 5,88. — Trouvé : C 0/0, 82,43; H 0/0, 6,03.

b) *Déshydratation par le chlorure d'acétyle.* — On chauffe 5 gr. de glycol avec 25 cc. de chlorure d'acétyle à reflux au bain-marie. Le glycol se dissout en donnant une coloration rouge et avec un vif dégagement d'acide chlorhydrique. Après 1 heure 1/2 de chauffage, on verse dans 500 cc. d'eau; on filtre le précipité formé et on le fait cristalliser dans l'alcool chaud. On obtient de petits cristaux blancs (P. F. 125-126°) identiques à la pinacoline obtenue dans l'action de $SO^{4}H^{2}$ à 50 0/0.

Dédoublement de la pinacoline par la potasse alcoolique.

4 gr. de pinacoline (P. F. 125-126°) sont chauffés à reflux avec une solution de 5 gr. KOH dans 40 cc. d'alcool. Après 8 heures de chauffage, on verse dans 400 cc. d'eau et on épuise à l'éther. a) *Solution éthérée.* — La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur $SO^{4}Na^{2}$ et distillée au bain-marie. Le résidu huileux cristallise par refroidissement. Recristallisé dans l'alcool méthylique, il fond à 100-101°. Un mélange de ce produit avec le dianisylphénylméthane préparé par synthèse fond également à 100-101°. Rendement = 2,9 gr. (= 95 0/0 de la théorie). b) *Solution aqueuse alcaline.* — La solution aqueuse est filtrée, acidulée par HCl et épuisée à l'éther. Après l'évaporation de l'éther, on obtient 1 gr. de cristaux, P. F. 119-120° (soit 82 0/0 de la théorie). Un mélange avec de l'acide benzoïque pur fond à 120-121°.

Pour nous assurer de l'absence d'une pinacoline isomère nous avons, dans un autre essai, soumis au dédoublement une pinacoline brute, telle qu'on l'obtient directement après le chauffage avec $SO^{4}H^{2}$. L'acide benzoïque obtenu dans ces conditions fond également à l'état brut à 119-120° et ne contient pas même de traces d'acide anisique.

Réduction de la p-méthoxybenzophénone par la poudre de zinc et l'acide acétique.

1.1-Di-p-anisyl-1.2-diphényl-éthanone.

10 gr. de *p*-méthoxybenzophénone (1) sont dissous dans 100 gr. d'acide acétique cristallisable, additionnés de 7 gr. de poudre de zinc et chauffés pendant 4 heures au bain-marie bouillant. On filtre, on lave le résidu plusieurs fois avec de l'acide acétique chaud et on verse la solution acétique dans 1 litre d'eau froide en agitant. Il se forme aussitôt un précipité floconneux qui devient peu à peu cristallin. On l'essore, on lave à l'eau, on sèche à l'air et on

(1) La méthoxybenzophénone employée était préparée en oxydant par CrO^{3} le méthoxybenzhydrol, préparé lui-même par l'action de $C^{6}H^{5}Mg.Br$ sur l'aldéhyde anisique. C'est par conséquent incontestablement le dérivé para.

reprend par 125 cc. d'alcool chaud. Par refroidissement il se dépose d'abord une masse résineuse; quand la solution surnageante est devenue tout à fait claire, on décante rapidement dans un autre vase. En frottant les parois avec un agitateur, on provoque la formation d'une abondante cristallisation. On essore et on sèche. P. F. 124-125°. Ce produit est identique au produit de déshydratation du dianisyldiphénylglycol : un mélange des deux corps fond à la même température; par chauffage avec la potasse alcoolique il donne également le dianisylphénylméthane à côté d'acide benzoïque. La masse résineuse déposée de la solution alcoolique est reprise par 125 cc. d'alcool chaud. Par refroidissement on obtient une deuxième cristallisation de pinacoline. Le rendement total est de 6,5-7 gr. de produit pur.

Réduction de la 1.1-dianisyl-1.2-diphényléthanone par le bromure d'éthylmagnésium.

On introduit peu à peu, par petites quantités, 37 gr. de dianisyldiphényléthanone dans une solution éthérée de bromure de magnésium éthyle préparée avec 22 gr. de C^2H^5Br et 4,8 gr. de Mg. Chaque addition de pinacoline provoque une vive réaction avec fort dégagement de gaz. Pour terminer on chauffe une heure au bain-marie et on décompose par la glace et SO^4H^2 dilué. La solution éthérée, séchée sur SO^4Na^2, laisse, après distillation du dissolvant, une huile épaisse qui cristallise entièrement après quelques heures de repos. Le produit brut est recristallisé dans l'alcool où il forme de petites aiguilles, P. F. 126-127°. Un mélange de ce produit avec la pinacoline initiale (P. F. 125-126°) fond déjà vers 100-105°. L'alcool pinacolique ainsi préparé est identique au produit obtenu par M[lle] Lévy dans l'action de C^6H^5MgBr sur l'aldéhyde dianisylphénylacétique; un mélange des deux corps fond exactement au même point (126-127°).

p-Anisyl-phényléthylène dissymétrique.

$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 & \\ & \diagdown C{=}CH^2 \\ C^6H^5 \diagup & \end{matrix}$$

Ce corps a déjà été obtenu par Störmer et Simon (1) dans l'action de CH^3MgI sur l'anisylphénylcétone. Nous avons opéré de même: Dans une solution éthérée d'iodure de magnésium méthyle, préparée avec 22 gr. de CH^3I et 3gr,6 de Mg, on laisse tomber peu à peu 21gr,2 d'anisylphénylcétone finement pulvérisée (1 1/2 mol. d'organomagnésien pour 1 mol. de cétone). On chauffe 2 heures au bain-marie et on décompose par la glace et SO^4H^2 dilué. La couche éthérée est lavée à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 et distillée. Le résidu cristallise par refroidissement. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi de petites paillettes brillantes et incolores, P. F. 75-76° (Störmer et Simon indiquent le P. F. 75°). Rendement — 20 gr. (= 95 0/0 de la théorie).

(1) STÖRMER et SIMON, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 4163.

Iodhydrine dérivée de l'anisylphényléthylène dissymétrique. Action du nitrate d'argent.

p'-Méthoxy-désoxybenzoïne. $CH^3O.C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^5$.

On dissout 21 gr. d'anisylphényléthylène dans 250 cc. d'éther saturé d'eau, on ajoute 10gr,8 d'oxyde jaune de mercure, puis, peu à peu et en agitant énergiquement, 25gr,4 d'iode pulvérisé. La réaction commence rapidement, le mélange s'échauffe et la couleur de l'iode disparaît. Quand la réaction est terminée, on décante la solution éthérée et on lave le biiodure de mercure plusieurs fois à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées d'abord avec 10 cc. de solution de KI (1 : 1), additionnée de quelques gouttes de bisulfite, puis à l'eau pure. On les agite ensuite avec une solution de 25 gr. de NO^3Ag dans 35 cc. d'eau; le mélange s'échauffe assez fortement et il se forme aussitôt un abondant précipité d'iodonitrate d'argent. On laisse en contact pendant 48 heures, en agitant de temps en temps, on filtre le précipité et on le lave à plusieurs reprises à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie. Le résidu, qui cristallise déjà à chaud, est dissous dans 50 cc. d'alcool chaud. Par refroidissement, la cétone formée cristallise en belles paillettes brillantes, P. F. 98-99°. Elle est facilement soluble dans l'alcool chaud et dans le benzène, moins soluble dans l'éther froid. Rendement en produit pur — 17 gr. (= 75 0/0 de la théorie). Les eaux-mères alcooliques donnent par concentration encore quelques grammes de cétone moins pure.

Analyse. — Subst., 0gr,1885; CO^2, 0gr,5495; H^2O, 0gr,1050. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^2$: C 0/0, 79,64; H 0/0, 6,19. — Trouvé : C 0/0, 79,51; H 0/0, 6,29.

Benzylation de la p'-méthoxy-désoxybenzoïne (1.2-diphényl-1.2-anisylpropanone-3. $C^6H^5.CH^2.CH.(C^6H^4.OCH^3).CO.C^6H^5$.

4gr,5 de *p'*-méthoxydésoxybenzoïne sont additionnés d'une solution de 0gr,16 de Na (2 at.) dans 25 cc. d'alcool. On ajoute ensuite 5 gr. de chlorure de benzyle (2 mol.) et on chauffe trois heures au bain-marie à reflux La solution est versée dans l'eau, le précipité formé est filtré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'alcool chaud. La cétone benzylée se dépose en petites aiguilles incolores. P. F. 135-136°.

Analyse. — Subst., 0gr,1631; CO^2, 0gr,4985; H^2O, 0gr,0947. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^2$: C 0/0, 83,54; H 0/0, 6,33. — Trouvé : C 0/0, 83,36; H 0/0, 6,49.

Action du nitrite d'amyle sur la p'-méthoxydésoxybenzoïne. (Anisile-monoximes stéréoisomères $CH^3O.C^6H^4.C(=NOH).CO.C^6H^5$).

22gr,6 de cétone (1 mol.) finement pulvérisée sont mis en suspension dans 60 cc. d'alcool; on ajoute une solution de 4gr,6 de Na dans

100 cc. d'alcool absolu; on refroidit dans la glace et on ajoute, peu à peu, 24 gr. de nitrite d'amyle (2 mol.). Le mélange se colore en rouge et la cétone se dissout peu à peu. On laisse reposer 24 heures dans un flacon bien bouché, on verse dans un litre d'eau et on reprend deux fois par l'éther.

a) *Solution éthérée.* — La solution éthérée est séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie. Le résidu cristallin est séché sur une plaque poreuse et recristallisé dans l'alcool chaud (50 cc.). On obtient ainsi d'assez gros cristaux prismatiques et incolores, fusibles à 163-164°, avec décomposition et dégagement de gaz, facilement solubles dans le benzène et l'éther, moins solubles dans l'alcool. (Rendement : $7^{gr},2$.)

b) *Solution aqueuse.* — La solution alcaline est filtrée, acidulée avec de l'acide chlorhydrique dilué et épuisée 2 fois par l'éther. La solution éthérée, séchée sur SO^4Na^2 donne, par évaporation, un résidu huileux qui cristallise rapidement. On sèche sur une plaque poreuse et on fait cristalliser dans le benzène chaud (30 cc.). L'oxime cristallise par refroidissement en petits cristaux durs. P. F. 115-116°. Elle est facilement soluble dans l'alcool méthylique et éthylique, moins soluble dans le benzène, très peu soluble dans l'éther de pétrole. (Rendement $7^{gr},5$.)

Analyse de l'oxime fusible à 163-164°. — Subst., $0^{gr},1741$; CO^2, $0^{gr},4510$; H^2O, $0^{gr},0825$; subst., $0^{gr},2014$; azote, $9^{cc},7$ (sous 766 mm. et 14°). — Calculé pour $C^{15}H^{13}NO^3$: C 0/0, 70,58; H 0/0, 5,10; N 0/0, 5,48. — Trouvé : C 0/0, 70,65; H 0/0, 5,30; N 0/0, 5,69.

Analyse de l'oxime fusible à 115-116° — Subst., $0^{gr},1927$; CO^2, $0^{gr},4991$; H^2O, 0,0895; subst., $0^{gr},2106$; azote, $10^{cc},8$ (sous 761 mm. et à 19°). — Calculé pour $C^{15}H^{13}NO^3$: C 0/0, 70,58; H 0/0, 5,10; N 0/0, 5,48. — Trouvé : C 0/0, 70,64; H 0/0, 5,20; N 0/0, 5,72.

Transformation de l'isomère P. F. 115-116° en isomère P. F. 163-164°.

Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, l'isomère P. F. 115°-116° se transforme très facilement en isomère fusible à 163-164°. Le produit pur fond, comme nous l'avons déjà dit sans se décomposer, à 115-116°. Si on élève la température du bain, on observe vers 125° un commencement de cristallisation qui se propage rapidement dans toute la masse fondue; vers 130° la totalité du produit est cristallisée. En continuant d'élever la température on observe à 162-163° une seconde fusion, avec décomposition et dégagement de gaz.

Si on plonge le tube contenant l'isomère P. F. 115-116° dans un bain chauffé à 125°, on observe d'abord une fusion instantanée; au bout de 30 secondes environ, le produit commence à cristalliser et se prend rapidement en masse, pour fondre une seconde fois à 162-163°.

Pour nous assurer que nous avions réellement affaire à une isomérisation, nous avons chauffé une quantité, exactement pesée, de

l'isomère P. F. 115-116° pendant 5 minutes à 125-130°. On ne constate aucune perte de poids. Le produit isolé cristallise dans l'alcool en assez gros cristaux, P. F. 163-164°, et ne donne pas d'abaissement du P. F. si on le mélange avec l'isomère P. F. 163-164°. La transformation est intégrale (1).

Réduction de la 4.4'-diméthoxybenzophénone par la poudre de zinc et l'acide acétique. (Tétra-p-méthoxybenzopinacoline.)

$$(CH^3O.C^6H^4)^3C.CO.C^6H^4.OCH^3.$$

20 gr. de cétone sont dissous dans 125 cc. d'acide acétique, chauffés au bain-marie et additionnés, peu à peu, de 30 gr. de poudre de zinc. Après 6 heures de chauffage, on filtre et on épuise le zinc 3 fois par 100 cc. d'acide acétique bouillant. Les solutions acétiques sont versées dans 10 fois leur volume d'eau. Il se forme un précipité cristallin, jaune clair. On essore, on sèche à l'air et on dissout dans 600 cc. d'alcool chaud. La pinacoline cristallise par refroidissement en petits cristaux légèrement jaunâtres, qui fondent après une seconde cristallisation à 136-137° (mélange avec la cétone P. F. 120-125°). Elle est facilement soluble dans le benzène chaud et dans l'acide acétique, peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther de pétrole. SO^4H^2 la dissout avec une coloration rouge très intense.

Analyse. — Subst., 0gr,1519; CO^2, 0gr,4289; H^2O, 0gr,0831. — Calculé pour $C^{29}H^{28}O^5$: C 0/0, 76,92; H 0/0, 5,98. — Trouvé : C 0/0, 77,01; H 0/0, 6,14.

Dédoublement de la pinacoline par la potasse alcoolique.

On chauffe 4gr,7 de cétone avec 25 cc. de KOH alcoolique à 20 0/0 pendant 10 heures au bain-marie; on verse dans 200 cc. d'eau et on reprend 2 fois à l'éther. a) *Solution aqueuse alcaline.* — La solution aqueuse est filtrée, acidulée par HCl dilué et épuisée à l'éther. Le résidu de la solution éthérée forme des cristaux blancs, P. F. 177-178°. Après une cristallisation dans l'alcool ils fondent à 179-180°. Un mélange avec de l'acide anisique fond de même à 179-180°. Rendement 1gr,1 = 92 0/0 de la théorie. b) *Solution éthérée.* — La solution éthérée est séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie. Il reste une huile qui se solidifie par refroidissement. En faisant cristalliser ce produit dans l'alcool méthylique ou dans l'éther de pétrole, on obtient de fines aiguilles incolores, P. F. 47-48°. Un mélange avec le *p*-trianisylméthane fond également à 47-48°. Rendement, 3gr,2 = 95 0/0 de la théorie.

Hôpital Boucicaut.

(1) L'étude plus détaillée de ces deux monoximes, leur transformation en dioximes et leur comportement dans la transposition de Beckmann feront l'objet d'un autre mémoire.

N° 27. — Sur les photo-dypnopinacolines; par M. Maurice DELACRE.

(3. 2. 1925.)

Ce travail vise à compléter cinq mémoires qui ont été publiés dans les *Annales de Chimie* (1) sous le titre un peu prétentieux : « Recherches sur la constitution de la Dypnopinacone et de ses dérivés. »

I. — Insolation de l'albo-dypnopinacoline.

On dissout 25 gr. d'albo-dypnopinacoline très pure dans 13 kil. d'alcool à 94° (2). L'insolation de cette solution provoque la formation de flocons. On s'arrange pour que toute l'albo-dypnopinacoline soit dissoute, au besoin à chaud, au moment où les flocons se forment. Par une forte insolation, il faut généralement un jour ou deux pour que le début du phénomène apparaisse. Après plusieurs jours, le dépôt est très abondant; on le sépare par filtration. On introduit, à nouveau, dans le liquide 25 gr. d'albo-dypnopinacoline dissoute.

Le produit floconneux est lavé deux fois à l'alcool bouillant; le liquide filtré à chaud est concentré et réuni au liquide à insoler.

L'insolation étant terminée, on opère de la même manière, en introduisant à nouveau 25 gr. de produit, et ainsi quatre ou cinq fois de suite. En opérant ainsi avec plusieurs flacons on a pu transformer 1505 gr. d'albo-dypnopinacoline en une saison, de mai à septembre. On a retiré 795 gr. de produit floconneux, formant la photo dypnopinacoline α brute (3).

La concentration de tous les alcools, après insolation jugée suffisante, fournit de nouveaux dépôts. Les lavages de ces dépôts à l'alcool bouillant permettent de reconnaître à la vue dans le dépôt de la solution filtrée, l'albo-dypnopinacoline non transformée. En ce cas, on prolonge l'insolation.

Les dépôts cristallins des concentrations poussées graduellement jusqu'à formation d'huile ont formé un total de 408 gr.

Le rendement est donc de 1203 gr. pour 1505, soit 80 0/0. D'autres opérations ont fourni une proportion à peu près égale.

Il nous a été impossible de rien séparer des huiles de concentration, soit par distillation fractionnée, soit par lents dépôts dans différents dissolvants.

Le produit brut de premier jet est constitué par un mélange des photo-dypnopinacolines α et β, faciles à séparer l'une de l'autre. Nous donnerons les détails plus loin.

(1) *Ann. de Chim.*, 1914 à 1919.

(2) Dans toutes mes recherches je me suis servi d'alcool dénaturé par l'éthyl-méthylcétone, sauf dans l'insolation de la photo-dypnopinacoline β, où je me suis servi d'alcool dénaturé par l'éther.

(3) Nous avions appelé antérieurement ce produit iso-dypnopinacoline β. (Voir *Bull. Acad. Belgique* (3), 1896, t. 32, p. 95.

Quant aux cristaux de concentration (108 gr.) les nombreux échantillons qui constituaient cette masse ont tous été examinés séparément. Il nous est impossible de donner les détails de ces longues opérations. Qu'il nous suffise de dire que nous avons utilisé : 1° les lavages à l'alcool bouillant ; 2° les cristallisations dans l'acide acétique; 3° les cristallisations dans le benzène. Nous avons retiré, de cette manière de la photo-dypnopinacoline α pure, de la photo-dypnopinacoline β, et des traces de benzopinacoline-β.

Les nombreuses fractions de photo-dypnopinacoline α ayant atteint leur point de fusion normal (198-200°) ont toutes été essayées séparément par transformation en photo-dypnopinacoline γ, opération que j'ai considérée comme la plus délicate pour m'assurer de leur identité.

Au cours de ces longues purifications, nous avons eu l'attention attirée par de faibles dépôts d'un « produit soyeux », ainsi longtemps dénommé dans nos notes de laboratoire. Le moyen qui m'a paru le meilleur pour le séparer est de faire cristalliser dans le benzène (5 parties) la photo-dypnopinacoline α bien lévigée. La solution, après dépôt du produit cotonneux, précipite par la ligroïne le produit soyeux. Celui-ci n'est autre que la benzopinacoline-β que l'on a parfaitement identifiée par sa composition, ses solubilités, sa scission pour ainsi dire quantitative en acide benzoïque et triphénylméthane. Celui-ci a été analysé; ses cristaux benzéniques sont considérés comme caractéristiques. Pour cette opération de 1505 gr. mis en œuvre, j'en ai séparé en tout 5 gr.

Photo-dypnopinacoline α.

Le produit de l'insolation de premier jet, brut (795 gr. dans l'opération décrite) est un mélange des deux isomères α et β. On les sépare aisément par cristallisation dans l'acide acétique. A cet état le produit signalé s'est convenablement dissous dans l'acide dans la proportion de 20 gr. pour 900 gr. de dissolvant ; on filtre à chaud. 695 gr. de l'échantillon de 795 gr. ont été ainsi mis en œuvre ; on a recueilli 580 gr. de produit du premier jet fus. 200° ; par concentration on a retiré deux fractions successives de 67 gr. et 17 gr. dont on a séparé par lévigations et purifications 19 gr. de dérivé α et 60 gr. de dérivé β. Les acides ont bruni par concentration, et les derniers dépôts se sont faits avec une grande lenteur. On voit que nous avons perdu ainsi une trentaine de grammes.

Pour compléter la purification de la photo-dypnopinacoline α, nous l'avons fait cristalliser dans 6 parties de benzène à chaud. 667 gr. de produit de la qualité des 580 gr. ont donné ainsi, en premier jet, par refroidissement, 470 gr. de produit séché à 100°, que nous avons considéré comme pur. Il fondait à 200°.

Essai. — La vérification de pureté de la ph. dypnopinacoline α se fait de préférence par le point de solution dans l'acide acétique bouillant. 10 gr. de produit pur et pulvérisé nécessitent pour se dissoudre environ 1000 gr. d'acide cristallisable (950 à 1050). Le produit fond à 200° avant et après cette cristallisation.

Propriétés. — Les solutions de ph. dypnopinacoline α dans l'acide

acétique bouillant ou le benzène bouillant, dans les conditions indiquées ci-dessus, se prennent en masse par refroidissement. Cette masse est formée d'aiguilles très minces; après essorage elle semblerait à première vue amorphe.

Le produit fond à 200°. Le point de solution pour 2 gr. est de 480 gr. d'alcool à 94° bouillant. Il se dissout facilement dans moins de 6 p. de benzène.

J'ai décrit un « alcool » obtenu par hydrogénation au moyen du zinc-éthyle. Mais, comme je l'ai dit, l'étude systématiquement conduite de cette manière n'a pas donné de résultats encourageants.

L'action de KOH sur la ph.dypnopinacoline α donne successivement les ph. dypnopinacoline γ et δ déjà décrites (1) et dont nous allons compléter les données.

Insolation. — La ph.-dypnopinacoline α subit elle-même l'action du soleil en solution alcoolique.

20 gr. de produit pur, mélangés à 20 litres d'alcool, ont été soumis à l'insolation pendant environ 300 heures en l'espace de trois mois. On a séparé par filtratiou du liquide jauni 10 gr. de produit non attaqué.

La solution, graduellement concentrée au vingtième, a donné trois dépôts pesant ensemble 1,5 gr. de produit non transformé.

Les 10 gr. de produit non attaqué, insolés à nouveau dans 10 l. d'alcool pendant environ 40 heures (2 mois), se sont réduits à 6g,2. La concentration à 1 litre a déposé encore 2 gr. fus. 196°. Il est resté un litre de solution jaune qui n'a pas été mélangée à la précédente. Ce mélange, sous le volume de 1/2 litre a encore déposé 0gr,9, fus. 196°. La solution contenait donc encore 7gr,6 de produits d'insolation de la ph.-dypnopinacoline α. Evaporée à l'air libre dans une capsule, le résidu séché au bain-marie pesait 7 gr. Ce résidu est une résine rougeâtre très soluble dans l'acide acétique froid et qui n'a pas donné de cristaux.

Photo-Dypnopinacoline-γ.

Préparation (2). — 10 gr. de photo-dypnopinacoline α, mélangés à 500 gr. d'alcool à 94°, sont additionnés de 175 goattes (3) de potasse caustique aqueuse normale. On chauffe pendant 6 heures au bain-marie à reflux; la solution devient peu à peu complète. On ajoute 175 gouttes d'acide sulfurique normal; on chauffe, on filtre et l'on abandonne au repos pendant 8 jours. Il s'est formé 6g,25 de cristaux (1er dépôt). La concentration de l'alcool a déposé 2gr,2 (2e dépôt). L'alcool mère a précipité par l'eau, a donné 1gr,95 (3e dépôt).

Le 1er dépôt, dissous dans 10 gr. de benzène, a déposé 1g,5 de magnifiques cristaux vitreux (ph. γ); l'addition de ligroïne au ben

(1) *Bull. Acad. Belg.* (3), 1896, t. 32, pp. 95-110.
(2) *Ibid.*, p. 104 (isodypnopinacoline δ).
(3) 20 gouttes d'eau font exactement 1 cc. Avec 150 gouttes les rendements en γ ne sont guère meilleurs et une partie du dérivé α reste non attaqué. La purification est plus difficile.

zène décanté a provoqué le dépôt (3gr,9) d'un mélange des isomères γ et δ.

Les 2e et 3e dépôts sont formés d'un mélange des isomères γ (environ 2/3) et δ. (1).

Cette cristallisation dans le benzène donne des résultats suffisants. Le mélange des isomères γ et δ peut être avantageusement transformé en δ par la potasse.

La purification complète se fait par cristallisation dans l'alcool. Pour 25 gr. de produit encore impur, on a pris 500 gr. d'alcool bouillant. 135 gr. dissous de cette manière ont donné par refroidissement 62 gr. de produit à soumettre à une nouvelle purification. La concentration des alcools a déposé d'abord 41 gr. (fus. 130°) que l'on a transformés en même temps que le produit demeuré en solution en photo-δ par la potasse.

89 gr. de produit de la qualité des 62 gr. ci-dessus, recristallisés dans l'alcool bouillant (20 : 600) ont donné en premier jet 77 gr. (fus. 167°) et 11 gr. de concentration (fus. 129°) (2). Les 77 gr. recristallisés dans l'alcool bouillant déposent à froid 72 gr. (fus. 169°).

En traitant 29 gr. de produit déjà purifié par 250 gr. d'alcool bouillant, il est resté, non dissous, 10 gr. La solution a déposé par refroidissement d'abord 9 gr. de dérivé γ, puis a donné un dépôt sableux de 0gr,7 (fus. 136°). Les 10 gr. de produit non dissous exigent pour se dissoudre 300 gr. d'alcool bouillant, lequel dépose à froid 9 gr. d'énormes tables fus. 169°.

Propriétés. — Magnifiques cristaux tabulaires, vitreux, fus. 169°. Leurs propriétés ont été données antérieurement (3). Le point de solution dans l'alcool bouillant est 1 : 30.

La photo-dypnopinacoline γ se colore en rouge carmin au contact de l'acide sulfurique concentré.

Photo-dypnopinacoline δ.

Préparation (4). — On mélange 25 gr. de photo α pure avec 500 gr. d'alcool et deux batons de KOH pure (soit environ 25 gr.). On chauffe au bain-marie à reflux; après deux heures la solution est complète; on continue à chauffer pendant une heure.

On a mis en œuvre sept opérations semblables. Les alcools alcalins ont déposé des cristaux qui, filtrés, lavés à l'alcool et séchés, pèsent 163 gr. Par concentration de ces alcools, on a retiré, après précipitation par l'eau et HCl, un dépôt qui, recristallisé dans l'alcool, pèse 11 gr. (photo δ brute).

Les 163 gr. recristallisés dans l'alcool bouillant (30 : 600), ont donné 145 gr. en premier jet; puis, par concentration, d'abord 7 gr.

(1) Dans les essais mentionnés p. 441, pratiqués souvent sur 1 ou 2 gr., je me suis laissé guider par l'aspect des cristaux : floconneux α vitreux et souvent énormes (γ), farineux et en mamelon (δ).

(2) Ces 11 gr. se sont dissous dans 170 gr. d'alcool bouillant; le dépôt à froid (10 gr.) fond à 129°.

(3) *Bull. Acad. Belg.* (3), 1896, t. 32, p. 104.

(4) *Ibid.*, p. 106.

Enfin les dernières concentrations de l'alcool ont été précipitées par l'eau; le précipité, cristallisé dans l'alcool, a donné 5gr,3. Enfin ce dernier alcool a déposé par concentration une résine dont on a pu retirer quelques centigrammes de cristaux vitreux fus. 159° (photo γ ?). Les produits secondaires de ces opérations contiennent des traces de fines aiguilles dont il sera question à l'action de la potasse.

Purification. — 227 gr. de produit brut, de la qualité des 145 gr. cités plus haut, sont recristallisés dans l'alcool (30 gr. : 750 gr.) : 1er dépôts 212 gr. (fus. 140°); 1er conc. 9gr,5 fus. 135°; 2e conc. 5 gr. fus. 135°.

Les deux produits de concentration (9,5 + 5), redissous dans 400 gr. d'alcool bouillant, ont déposé à froid 12gr,2 fus. 135°, lesquels recristallisés dans 300 gr. d'alcool ont donné 11 gr. fus. 136°.

Propriétés. — Les détails de la purification indiquent le point de fusion et le point de solution dans l'alcool à 91°.

5 gr. et 50 gr. d'anhydride acétique, bouillis pendant 3 heures, ont déposé des cristaux fus. 140°, que nous avons considéré comme inaltérés.

10 gr. dans 100 gr. d'acide acétique, après 3 jours d'ébullition, ont déposé 8 gr. de cristaux, que nous avons considérés comme inaltérés.

Il y aurait lieu d'étudier l'action du chlorure d'acétyle qui compléterait ou rectifierait ce que j'ai relaté sur ce point.

Le brome est immédiatement absorbé par la ph.-dypnopinacoline δ, mais nous n'avons pu retirer que des résines.

L'acide sulfurique concentré (rouge carmin), dans les conditions de formation de la méro-dypnopinacoline, ne nous a donné que des produits incristallisables.

Action de KOH. — Contrairement à ce que j'ai avancé, il y a lieu de croire que les aiguilles soyeuses (fus. 205-210°) mentionnées p. 106 de mon mémoire de 1896 et le produit de l'action de KOH (fus. 183-185°), p. 109 de la même note, sont identiques.

10 gr. (1) et 200 gr. de potasse alcoolique solidifiable ont été chauffés au bain d'huile à 140° pendant trente heures. On précipite par l'eau et on sépare le produit par filtration. On reprend celui-ci par 50 gr. d'alcool chaud; l'alcool dépose à froid une résine qui, reprise deux fois par de l'acide acétique, donne 0gr,65; ceux-ci recristallisés dans l'acide acétique donnent 0gr,10 d'aiguilles cotonneuses fus. 212-213°.

La solution alcaline, acidifiée par l'acide acétique, a donné 1gr,1 d'acide benzoïque. Il est donc probable que la scission est profonde, sinon complète, mais que les produits de la réaction sont complexes. Une ébullition de deux jours avec 5 gr. de produit dans 140 gr. de KOH alc. à 30 0/0 n'a donné que des traces d'aiguilles et plus de la moitié du produit non attaqué.

Nous avons vu qu'il se forme dans la préparation de la ph.-dypno-

(1) Cet échantillon avait subi déjà des traitements à KOH et à l'anhydride.

pinacoline δ des traces d'un produit en fines aiguilles. Je le crois identique au produit de l'action de la potasse. De toutes les préparations et essais de ce genre je suis parvenu à réunir 3gr,02 d'aiguilles Cet échantillon a été traité par l'alcool bouillant en vue de le dissoudre; arrivé à 325 gr. d'alcool, le produit étant très difficilement soluble, on a filtré à chaud pour recueillir non dissous 0gr,8 (fus. 209°); la solution alcoolique a déposé 1gr,1.

Le produit non dissous (0gr,8) a nécessité pour se dissoudre 175 gr. d'alcool bouillant qui ont déposé 0gr,7 d'aiguilles (an. I et II), qui se colorent en rouge intense par l'acide sulfurique concentré et cristallisent dans le chlorure d'acétyle sans modification apparente.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1446; H^2O, 0gr,0817; CO^2, 0gr,4643, 0gr,0115, 0gr,0028; C 0/0, 90,40; H 0/0, 6,28. — II. Subst., 0gr,2022; H^2O, 0gr,1125; CO^2, 0gr,6541, 0gr,0116, 0gr,0029; C 0/0, 90,18; H 0/0, 6,18.

Si la grandeur moléculaire est restée la même, les résultats ne paraissent concorder plutôt avec $C^{32}H^{24}O$ (90,57 et 5,66), qu'avec $C^{32}H^{26}O$ (90,14 et 6,10).

Ces essais ont été arrêtés en 1916 par l'occupation de mon laboratoire par les allemands: les échantillons mentionnés ont été perdus.

Photo-dypnopinacoline β.

Les produits cristallisés résultant de l'insolation de l'al.-dypnopinacoline sont constitués par un mélange de photo-dypnopinacoline α et de l'isomère β en gros cristaux lourds.

D'après les détails que nous avons donnés plus haut, on peut se faire une idée de la proportion de ph.-dypnopinacoline β; mais cette proportion est évidemment variable, puisque, comme je l'indiquerai, l'isomère β subit lui-même l'action du soleil pour se transformer en partie en isomère α.

Purification. — La séparation des deux isomères α et β est très facile (1) par cristallisation, soit dans l'acide acétique, soit dans le benzène. On retrouve l'isomère β dans les concentrations et on en sépare l'isomère α par lévigation.

Le produit ainsi séparé est cristallisé dans l'alcool (8 : 700 gr.). 127 gr. ainsi traités ont donné 92 gr. en premier jet fus. 180°; deux concentrations successives ont donné 28 gr. et 6gr,5 contenant de l'isomère α.

Les 92 gr. de premier jet ont été cristallisés lentement dans 300 gr. de benzène. On a retiré successivement les portions suivantes, d'abord par simple dépôt, puis après addition de ligroïne :

1°...	47gr,5	fus. 180°.
2°...	12,5	— 182°.
3°...	14,5	— 179°.
4°...	6,5	— 178°.
5°...	4,9	— 176° (recrist. dans l'alcool fond à 180°).
6°...	2,5	(mélange des isomères α et β).

De la résine résiduelle on sépare encore un peu des mêmes isomères.

(1) Contrairement à ce qui est dit, *loc. cit.*, p. 109.

D'autres échantillons de ph.-dypnopinacoline β brute ont donné des résultats semblables, pour la solubilité du produit et son point de fusion à 180°.

Toutefois, un échantillon de 20 gr. provenant probablement des dernières concentrations d'anciennes opérations, ayant été dissous dans 60 gr. de benzène, a donné, en deux dépôts successifs, 8gr,4 (fus. 150°) et 11gr,2 (fus. 120°) où la présence de deux espèces chimiques était manifeste.

Le dépôt de 11gr,2 a été pulvérisé. Pour 11 gr. il a suffi de 400 gr. d'alcool pour arriver à la solution complète. Après 24 heures, il s'est déposé 6gr,4 de cristaux vitreux fus. 132-136°, qui après dessiccation, se présentaient en belles paillettes nacrées. Après 8 jours on a séparé, sans concentration, un second dépôt de cristaux porcelanés (1gr,5) fus. 181°.

Ce produit en paillettes nacrées, sensiblement inattaqué par la potasse alcoolique de concentration moyenne (5 0/0), n'est autre que l'albo-dypnopinacoline. L'action du soleil l'a aisément transformé en ph.-dypnopinacoline α.

II. — INSOLATION DE LA PH.-DYPNOPINACOLINE β.

10 gr. de produit ont été dissous dans 9 litres d'alcool; 5 flacons semblables ont été soumis à l'insolation. Après 322 heures d'insolation (mars à juin 1922), on a recueilli, après filtration et lavage à chaud, 5gr,5 de produit floconneux fus. 197°. Après concentration en deux flacons et 50 nouvelles heures d'insolation il s'est formé un second dépôt de 5 gr. lavé à chaud fus. 198°. La concentration en un flacon (10 litres), suivie d'une insolation de 25 heures, a donné 2gr,8, lavés à chaud fus. 196°. L'insolation prolongée des alcools-mères n'a plus rien donné.

Le dépôt suivant, après nouvelle concentration à moitié (5 litres), pesait 1g,6; il a demandé pour se dissoudre 400 gr. d'alcool chaud; il s'est déposé à froid 1gr,4 fus. 197°.

Les dépôts ultérieurs (au total 1,4) étaient vitreux. Nous avons pu en séparer des cristaux fondant nettement à 183°. Le point de fusion restait constant après plusieurs cristallisations et séparations. Nous les avons soumis ensemble à l'insolation dans 2 litres d'alcool; il ne s'est rien déposé après 300 heures de soleil. En concentrant la solution jusqu'à 1 litre a déposé 1gr,8 puis il s'est formé un léger dépôt qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 197°. La solution ayant été amenée par distillation à 1/2 litre, il s'est formé un dépôt en partie résineux. La solution claire distillée à environ 100 cc. a déposé une huile rougeâtre qui, après avoir été séchée au bain-marie, pèse 33 gr. et forme une masse pâteuse translucide, brun rouge.

Il résulte donc de cette expérience que la ph.-dypnopinacoline β se transforme par insolation en isomère α, mais que cette transformation est bien loin d'être complète. Cela n'a d'ailleurs rien de surprenant, puisque l'isomère α lui-même subit par l'insolation une action qui le transforme en produits solubles dans l'alcool, probablement résineux.

III. — INSOLATION DE LA LUT.-DYPNOPINACOLINE β.

Elle paraît aussi facile que l'insolation de l'albo-dypnopinacoline, mais nous n'avons pas cru devoir examiner ses avantages éventuels, car la préparation de l'al-dypnopinacoline elle-même est notablement plus simple que celle des isomères luteo.

Les résultats de l'action du soleil n'ont pas été étudiés d'une manière suivie. Nous y avons fait cependant une constatation intéressante, à savoir que, dans le premier précipité obtenu par insolation, on retrouve, à côté du produit non attaqué, une proportion très notable d'albo-dypnopinacoline.

IV. — INSOLATION DE LA LUT.-DYPNOPINACOLINE γ.

Un facteur important intervient pour la rapidité de la réaction solaire : c'est la différence de solubilité entre le produit mis en réaction et celui résultant de cette action. A cet égard l'al.-dypnopinacoline (sol. dans l'alcool chaud 1 : 16) présente des avantages, la photo α ne se dissolvant que dans la proportion de 1 : 240.

L'action du soleil sur la lut-dypnopinacoline γ (solubilité dans l'alcool chaud 1 : 130) est très lente, d'autant plus que nos opérations se sont faites pratiquement à froid (1), ou tout au moins sans possibilité de chauffer d'une manière continue.

Le produit de l'insolation de cette dernière se présente en cristaux vitreux très nets, et il est très facile de voir à l'œil nu s'ils contiennent des aiguilles de luteo γ non attaquées. D'ailleurs, le produit peut être cristallisé facilement dans l'acide acétique (10 parties) et l'on peut en séparer les aiguilles par lévigation dans l'alcool.

a) 10 gr. de lut.-dypnopinacoline γ dans 1500 gr. d'alcool ont donné, après environ 220 heures d'insolation (avril à juillet), 4gr,9 de cristaux vitreux sans apparence d'aiguilles.

Les 4gr,9 ont demandé pour se dissoudre 525 gr. d'alcool bouillant. Après filtration, il s'est déposé 4gr,1 de cristaux en prismes micacés fus. 204°. Les concentrations ont fourni 0gr,5 de produit semblable à côté de quelques aiguilles de *l*-dypnopinacoline γ.

b) 29 gr. de *l*-dypnopinacoline γ dans 6 litres d'alcool ont paru complètement transformés après 200 heures d'insolation. On recueille 18 gr. de produit de premier jet; le mélange a acquis une odeur aromatique se rapprochant de celle de l'éther benzoïque.

Propriétés. — Ce produit de l'insolation de la lut.-dypnopinacoline γ se présente en cristaux vitreux incolores, d'aspect prismatique, fondant à 204-205°. Le point de solution dans l'alcool bouillant est environ 1 : 350. A froid dans le même dissolvant la solubilité ne dépasse pas 1 : 1500. Il est beaucoup plus soluble

(1) Il n'en est pas moins vrai que la chaleur provoquée par l'insolation est un facteur non négligeable.

dans l'acide acétique bouillant. Une solution de ce genre (1 : 30) bouillie pendant deux heures a déposé un produit non altéré. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration jaune qui devient peu à peu rouge carmin.

Le produit analysé (1) ci-après est de la qualité des 4gr,1 de l'opération *(a)*.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1498; eau, 0gr,0878; CO^2, 0gr,4767, 0gr,0139, 0gr,0032; C 0/0, 90,20; H 0/0, 6,58. — II. Subst., 0gr,1814; eau, 0gr,1066; CO^2, 0gr,5788, 0gr,0167, 0gr,0036; C 0/0, 90.07; H 0/0, 6,53. — Calculé pour $C^{32}H^{26}O$: C 0/0,90,14; H 0/0, 6,10.

Action de KOH. — En opérant avec cet isomère comme il a été dit pour la préparation de la ph-dypnopinacoline γ, j'ai obtenu le même produit qu'avec un alcali plus concentré.

En faisant agir 10 gr. de KOH sur un mélange de 10 gr. de produit et 200 gr. d'alcool pendant 1 h. 1/2 à l'ébullition, la solution rouge vif avait donné un dépôt qui, repris par 300 gr. d'alcool, a donné 4gr,4 de cristaux fus. 180°. Ces 4gr,4 ont exigé pour se dissoudre 225 gr. d'alcool bouillant qui ont donné, par refroidissement, 3gr,6 d'aiguilles cotonneuses fus. 184°, et par concentration 0gr,5 d'un dépôt, fus. 184°, formé de cristaux vitreux, mais qui se sont transformés en aiguilles cotonneuses par recristallisation. Différents essais des résidus ne nous ont pas révélé la présence d'autres produits.

Ce nouveau produit en aiguilles cotonneuses fondant à 184° mériterait d'être étudié en vue de le comparer à la photo-dypnopinacoline δ. Il devrait exister entre eux les mêmes analogies qu'entre les produits dont ils dérivent respectivement : entre la photo-dypnopinacoline α et le produit de l'insolation de la lut-dypnopinacoline γ; et même entre d'une part la lut-dypnopinacoline β (ou l'albo-dypnopinacoline) et la lut-dypnopinacoline γ.

* * *

On retrouvera ces liens de parenté très clairs aux tableaux que j'ai figurés dans mes derniers travaux et que la note présente ne fait que compléter.

Ces liens montrent que, dans une direction trop négligée, on peut arriver à classer les corps d'après leurs liens naturels, sans trop s'inquiéter de la formule que nous leur assignons souvent sur le papier.

Il y a de longues années que j'ai dirigé mes travaux dans cette direction, et l'on me permettra de rappeler cette tendance à la fin de cette note qui sera vraisemblablement la dernière.

Il me sera permis de faire valoir que, si mes travaux ne cadrent

(1) Ces combustions ont été exécutées par moi-même en août-septembre 1916, en même temps que celles du produit en aiguilles, citées plus haut.

pas avec beaucoup d'autres très respectables, mais pour la plupart issus de méthodes synthétiques filles de la substitution, c'est que la préparation fondamentale dans le domaine que je me suis créé, celle de la dypnopinacone, n'est pas basée sur un phénomène de substitution.

Nous croyons connaître la formule de constitution de l'acétophénone C^8H^8O : c'est la substitution qui nous en a instruits.

Celle de la dypnone $C^{16}H^{14}O$, produit de la condensation de l'acétophénone, dérive également de la substitution. Elle est calquée sur celle de l'oxyde de mésityle.

Mais il n'en est plus du tout de même pour la dypnopinacone, à laquelle nous avons bien dû assigner la formule doublée de la dypnone, soit $C^{32}H^{28}O^2$. Ici intervient un phénomène où la substitution ne peut plus jouer aucun rôle. Il y a polymérisation. Et si nous avons la prétention de donner à cette dypnopinacone une formule développée *à priori*. nous ne pouvons le faire qu'en nous appuyant uniquement sur la valence.

Or, si la substitution est un fait, la valence n'en est pas un. Elle ne suffit pas pour établir une constitution. Rien, absolument rien, ne nous permet, connaissant la dypnone, d'en déduire la dypnopinacone.

Dans ces conditions, comment pouvons-nous étudier cette constitution ? L'aborder, comme nous le faisons pour les alcaloïdes, par nos méthodes analytiques ? Mais nos méthodes analytiques ellesmêmes sont ici précaires. En effet, en de semblables cas, nous ne faisons guère qu'appliquer les principes de la substitution, nous rattachons l'édifice moléculaire à un noyau fondamental connu, et nous procédons par essais analytiques et synthétiques d'après la substitution. Or, le noyau fondamental de la dypnopinacone n'est probablement ni aromatique, ni gras. Ici la substitution n'est pas intervenue pour la synthèse de la dypnone à la dypnopinacone ; il s'en suit que nos méthodes générales d'analyses qui s'inspirent de la substitution, sont sans grand enseignement pour nous en ce cas.

Et c'est ainsi que, en y réfléchissant, on en arrive à constater que nos méthodes tournent presque toujours dans un cercle.

La famille de la dypnopinacone est une famille à part, elle a été créée sans préoccupation théorique. En retour, la théorie ne nous est guère d'utilité pour y scruter la constitution. Pour appuyer cette manière de voir, je ne veux invoquer qu'un seul fait : nous ne pouvons guère représenter la dypnopinacone que par un cycle octocarboné. Comment ce cycle donne-t-il si facilement un autre cycle hexacarboné? Il y a là un fait bizarre, difficilement compatible avec nos conceptions.

Le but que je m'étais assigné dans mes premières recherches était la synthèse de la chaîne benzénique. Mon septicisme s'est étendu à cette dernière. On jugera s'il est justifié.

J'ai cru pouvoir assigner à la dypnopinacone la formule brute $C^{32}H^{28}O^2$; mais je n'ai pas manqué, au début de mes travaux sur ce sujet, en 1888, de constater que la cryoscopie ne nous donne ici que des résultats approchés.

J'ajoute à cela que les différences entre plusieurs formules possibles sont souvent très faibles, puisqu'il s'agit de composés riches en carbone. Malgré les soins qui ont été apportés aux analyses élémentaires dans mon service, et malgré le nombre considérable de combustions exécutées depuis tant d'années, est-il bien certain que la formule en C^{32} soit établie sans doute possible ?

Je rapproche cela de la notion du volume moléculaire que je réprouve comme principe philosophique, pour des raisons que j'ai exposées antérieurement.

Mais, à mon sens, il y a moyen de faire de bonne besogne, même si tous les principes dont on a nourri notre jeunesse devaient être, sinon faux, au moins considérablement exagérés (1).

Ce travail à exécuter, c'est le classement naturel des corps. Evidemment, le classement basé sur la substitution (isomérie) est déjà naturel, mais on me permettra d'envisager celui basé sur l'isomérisation comme plus naturel encore.

Il a pu nous sembler étrange depuis de longues années, que nos maîtres aient cherché à faire une case à part dans notre esprit pour ce qu'ils appelaient la transposition moléculaire.

Etudier ce phénomène, qui est réellement une anomalie de notre système, à la lumière et avec les méthodes de ce même système peut paraître puéril.

J'ai pensé qu'une autre notion nécessitait d'autres méthodes; ou plutôt que des méthodes nouvelles, plus ardues assurément, mais impartiales et plus expérimentales, conduiraient probablement à agrandir le rôle d'une notion qui, étant anormale au regard de notre doctrine, doit nous amener nécessairement, non pas à prévoir, comme disait Wurtz, mais à découvrir des faits nouveaux.

Je crois que les faits qui m'ont permis de classer la famille de la dypnopinacone sont affranchis de toute idée doctrinale. Les luteo-dypnopinacolines, les homo-dypnopinacones, l'albo-dypnopinacoline ont des réactions bien distinctes et forment trois groupements séparés. Leur étude m'a conduit à un genre nouveau de réaction, qui est venu nous apporter des données intéressantes : ce sont les réactions de fusion. Ce sont elles qui nous permettent de réprouver la notion du volume moléculaire en tant que principe philosophique.

(1) Dans quelques écrits où j'ai traité de questions d'Histoire et de Philosophie chimique, et où j'ai tenté de suivre, dans mon modeste domaine, les enseignements philosophiques de Claude Bernard, je me suis toujours souvenu des paroles de H. Sainte-Claire Deville « se servir des théories sans y croire ». Il me paraîtrait absurde de vouloir aller au-delà. Je désavoue les excès de langage que l'on m'a attribués dans la critique scientifique sans assez étudier l'ensemble de mes idées. N'oublions pas, d'ailleurs, qu'un système scientifique a toujours une armature de faits; que le rôle du savant est précisément de distinguer ce qui est certain de ce qui est douteux. Ce n'est pas parce que l'on désavouerait la théorie atomique, qui n'est qu'un mot, que l'on serait fondé à renier la substitution.

Je crois que les réactions par insolation nous amènent à un résultat analogue.

Si l'alcool n'intervient pas comme réactif dans l'isomérisation au soleil des dypnopinacolines, si nous pouvons conserver ici la distinction (peut-être un peu artificielle) entre un dissolvant et un réactif, il semble que l'insolation doive être considérée au même titre que la fusion, et il est logique d'admettre que dans des phénomènes de ce genre, ce sont les forces moléculaires seules et libres qui se manifestent, non sollicitées ou modifiées par un réactif.

Dans les réactions de fusion, la réaction est quantitative. Il y a peut-être lieu de les considérer comme des isomérisations réelles, déplacement de l'équilibre moléculaire, ou si l'on veut, prédominance dans un sens ou dans l'autre de deux isomères constituant ensemble l'individualité chimique du composé.

Les réactions de fusion nous mettent dans la nécessité de modifier la notion du volume moléculaire, si nous entendons y apporter une signification philosophique.

Les réactions d'insolation, bien que naturelles, ne participent pas de la même simplicité. Elles ne sont pas, jusqu'aujourd'hui, quantitatives. Peut-être pourraient-elles le devenir. Mais rentreraient-elles pour cela dans le cadre des réactions de fusion? Nous ne le pensons pas. Elles sont peut-être appelées à devenir plus instructives.

La diversité des faits que nous avons esquissés dans ce mémoire montre que, même si la transformation de l'al-dypnopinacoline en photo-dypnopinacoline devait être considérée comme une simple isomérisation, au même titre qu'une réaction de fusion, au moins pourrait-on espérer trouver, soit dans les produits intermédiaires, soit dans les produits accessoires, des éléments instructifs pour l'étude des réactions naturelles.

La photo-dypnopinacoline α produite par insolation subit elle-même l'action du soleil pour se transformer en produits restés jusqu'ici incristallisables.

Au coutraire, la photo-dypnopinacoline β se transforme elle-même en un faible rendement en photo α, donnant en même temps des résines. Celles-ci paraissent dues à des phénomènes qui sont bien des réactions internes, mais que nous nous sommes accoutumés à regarder comme des réactions secondaires, simplement parce que nous ne savons pas les interpréter.

On constate, de plus, que la photo-dypnopinacoline β résiste longtemps à l'action du soleil. Il ne nous paraît pas probable que la résine qui se forme dans cette action soit la même, ou tout au moins ait la même origine, que celle se formant dans l'insolation de la photo-dypnopinacoline α. La photo-dypnopinacoline α qui se forme dans l'insolation de la photo-dypnopinacoline β ne serait pas le résultat d'une simple isomérisation, comme je l'avais supposé lors de la publication de mes anciennes recherches.

Cela revient toujours à un problème que j'ai maintes fois posé dans mes travaux : l'étude des réactions complètes. Qu'une réaction

donne 90 0/0 de rendement, c'est très bien ; mais elle est sans enseignement général, si nous ne savons de quoi se composent les 10 0/0 restants.

Nous aurions beau amener l'insolation de l'albo-dypnopinacoline à donner des rendements quantitatifs en photo-dypnopinacoline α, nous ne serions pas fondés à regarder comme une vérité absolue cette réaction de transformation. Cette réalisation ne serait pour ainsi dire que fortuite, et il ne devrait pas être permis de passer pour cela sous silence les réactions accessoires que les tâtonnements de l'expérience seraient arrivés à éviter pour réaliser la transformation quantitative souhaitée.

Les perfectionnements que j'ai apportés, après de longs essais, à quelques-unes de mes opérations fondamentales prouvent suffisamment l'exactitude de cette manière de voir.

L'isomérisation de la dypnopinacone ordinaire en luteo-dypnopinacone γ nécessite une modification de la notion du volume moléculaire. A plus forte raison une modification interne quelconque réalisant une réaction, ou oxydante, ou réductrice, ou autre, nécessiterait-elle deux types au moins de molécules. Si toutes les molécules étaient semblables, elles ne pourraient agir les unes comme oxydantes, les autres comme réductrices.

En étudiant, guidé par ces idées, les produits accessoires de la préparation de la pinacone ordinaire et de sa pinacoline, j'y ai trouvé la trace de réactions, de réduction et d'oxydation (1). Je les ai considérées comme de véritables réactions internes.

Les résines se formant dans l'isomérisation au soleil, de l'al-dypnopinacoline auraient la même origine. Le plus naturel est de supposer qu'elles proviennent d'une réaction oxydo-réductrice, comme je l'ai fait valoir dans d'autres cas.

Mais on voit que toutes les difficultés techniques de semblables recherches sont loin de pouvoir trouver une solution.

Nos constitutions organiques actuelles, basées sur la substitution de Laurent, ne présentent qu'un aspect des choses.

Je crois que l'étude expérimentale des liens naturels unissant une famille et les branches de cette famille serait de nature à compléter utilement les résultats si remarquables acquis par l'étude de la substitution.

L'étude de ces liens tient surtout à l'isomérisation. Cette isomérisation a été considérée, par nos maîtres, comme une anomalie alors qu'elle est bien le phénomène le plus naturel parmi tous ceux qui sont le résultat du jeu des forces moléculaires.

A mon sens, cette étude de l'isomérisation, pour devenir féconde, doit créer des méthodes nouvelles d'investigation. On ne doit plus torturer les corps pour leur faire dire ce que nous voulons, mais nous devons les interroger sans idée préconçue. Avec beaucoup de travail, de temps et de patience, ils nous apprendront certainement des choses nouvelles.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1918, t. 23, p. 229.

N° 28. — Influence de la réaction absolue du sol sur la formation et la composition de l'essence de menthe; par **M. Henry DEEL** et **Mme Henry DEEL.**

(6.12.1924.)

L'étude de l'influence de la composition minérale du sol et des apports artificiels sur la formation et la composition de l'essence de menthe a déjà fait l'objet de nombreux travaux; en particulier de Charabot et Hébert. Il nous a paru intéressant d'étudier quelle pouvait être l'influence de la réaction absolue du sol sur la formation et la composition de l'essence de menthe.

Nous avons expérimenté sur deux variétés de menthe : les plus usitées en parfumerie: la variété dite « française » et la variété dite « anglaise ». Les deux cultures ont été effectuées dans le même sol agrologique dont la réaction absolue était uniformisée par une culture antérieure prolongée, sans aucun apport artificiel d'engrais. Chacune des deux variétés a été partagée en 5 lots; un servant de témoin et chacun des quatre autres recevant un apport artificiel. Les engrais sont ajoutés aux époques habituelles et les déterminations des P_H du sol faites au moment de la récolte. Les conclusions seront donc tirées des valeurs des P_H en fin de cultures c'est-à-dire au moment de la maturité des plantes.

Les formules d'engrais ont été choisies de façon à restituer exactement au sol les éléments fertilisants enlevés par la plantation, à l'exception d'une parcelle qui a reçu un engrais catalytique.

Les formules employées correspondent aux valeurs suivantes :

Formule I.

Azote ammoniacal	3214
Acide phosphorique	225
Potasse	1580

Formule II.

Azote nitrique	3214
Acide phosphorique	225
Potasse	1580
Chaux	1464

Formule III.

Azote ammoniacal	1857
Azote nitrique	1357
Acide phosphorique	225
Potasse	1580

Formule IV.

Oxyde de manganèse	200

Les quantités sont exprimées en molécules-grammes de N, P^2O^5,

K^2O, CaO par Ha. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

Rendement en plantes et en essence.

	Mélanges :				
	I	II	III	IV	Témoin

Menthe française.

	I	II	III	IV	Témoin
P_H du sol	6,813	6,468	5,305	4,600	8,302
Poids de plantes à l'Ha.	**17 086**	12 472	10 000	10 114	7 701
Poids d'essence à l'Ha..	**37,962**	27,935	23,600	22,979	20,107
Essence 0/0 de plantes..	0,223	0,234	0,235	0,227	**0,261**

Menthe anglaise.

	I	II	III	IV	Témoin
P_H du sol	6,813	6,468	5,305	4,600	8,302
Poids de plantes à l'Ha.	15 427	14 438	**16 380**	14 373	9 905
Poids d'essence à l'Ha..	31,638	23,288	**36,363**	28,171	18,859
Essence 0/0 de plantes.	0,200	0,161	0,222	0,196	0,190

Analyse de l'essence.

Essence de menthe française.

	Mélanges : I	II	III	IV	Témoin
Densité à 15°	0,9162	0,9090	0,9190	0,9209	0,9162
Pouvoir rotatoire	— 10°66	— 12°	— 12°66	— 11°13	— 13°53
Indice de réfraction	1,4731	1,4690	1,4700	1,4700	1,4697
Menthol total	**77,18**	67,20	56,59	60,75	57,65
Menthol libre	**65,48**	51,60	41,78	45,15	40,50
Acétate de menthyle	14,85	19,80	18,81	19,80	21,78

Essence de menthe anglaise.

	Mélanges : I	II	III	IV	Témoin
Densité à 15°	0,9261	0,9190	0,9316	0,9200	0,9126
Pouvoir rotatoire	— 10°26	— 13°20	— 12°54	— 11°57	— 13°45
Indice de réfraction	1,4697	1,4730	1,4710	1,4700	1,4679
Menthol total	72,88	70,54	**78,84**	63,42	55,56
Menthol libre	56,50	53,34	**62,46**	46,22	38,36
Acétate de menthyle	20,79	21,78	20,79	21,78	21,78

L'examen de ces tableaux permet les conclusions suivantes :

I. — Le P_H optimum est très différent pour chacune des deux variétés de menthe étudiées.

II. — Pour la MENTHE FRANÇAISE le P_H optimum est voisin de 7. Le rendement en plantes et en essence à l'Ha diminue avec le P_H, d'autant plus que celui-ci diminue davantage. Le rendement en essence et en plantes diminue également avec l'augmentation du P_H.

III. — Les variations de P_H sont à peu près sans influence sur le rendement en essence 0/0 de plantes.

IV. — La valeur optima du P_H est également celle qui donne la proportion maxima en menthol total et en menthol libre de l'essence.

V. — Pour la MENTHE ANGLAISE le P_H optimum est voisin de 5 et le rendement en plantes et en essence diminue si l'on s'écarte de cette valeur en plus ou en moins. Ce P_H optimum est également celui qui donne la plus grande teneur en menthol total et en menthol libre de l'essence.

VI. — Comme pour la menthe française les variations de P_H sont à peu près sans influence sur le rendement en essence 0/0 de plantes.

Les variations de P_H semblent n'intervenir que sur le poids total de la récolte et sur la teneur de l'essence en menthol. Ces deux phénomènes suivant une marche parallèle et ayant le même optimum de P_H pour chaque variété de menthes. Il y a donc avantage tant au point de vue agricole qu'au point de vue industriel à cultiver des menthes dans des terrains dont le P_H est voisin du P_H optimum. Il faut éviter, par suite, des apports d'engrais susceptibles de modifier le P_H dans un sens contraire au but poursuivi.

(Travail du Laboratoire particulier des auteurs à Cannes, Alpes-Maritimes.)

N° 29. — Etude de la réduction de MnO^4H par l'acide arsénieux et du mécanisme de l'oxydation des sels manganeux en MnO^4H; par M. TRAVERS.

(22.1.1925.)

I. — Etude de la réduction de MnO^4H par As^2O^3.

La réduction de MnO^4H par l'acide arsénieux tient une assez grande place dans l'analyse volumétrique.

Le manganèse dans les produits sidérurgiques est, en effet, dosé presque partout à l'état de MnO^4H, et un grand nombre de laboratoires utilisent, comme réducteur, l'acide arsénieux, dont les solutions *acides* (1) peuvent se conserver sans oxydation pendant plusieurs mois (2).

Malheureusement l'équation de réaction n'est pas simple, et ne conduit pas du tout au sel manganeux, comme on pourrait le croire. Nous avions signalé le fait déjà, il y a quelques années (3).

Nous nous proposons aujourd'hui dans ce premier article, de confirmer l'hypothèse que nous avions émise, à savoir : la réduction en un mélange seulement d'oxydes : Mn^2O^3 et MnO^2 (Mn^2O^4).

Remarquons tout d'abord que dans un grand nombre de réactions l'acide arsénieux se comporte comme un réducteur *doux* (4), il n'est donc pas surprenant que la réduction n'aille pas jusqu'à l'oxyde MnO.

Rappelons les correspondances théoriques entre As^2O^3 et les divers oxydes de manganèse :

		mgr	
I. — Réduction en Mn^2O^4 :	à 1 mgr. Mn correspondent.	2,7	As^2O^3
II. — Réduction en Mn^2O^3 :	à 1 mgr. Mn correspondent.	3,6	—
III. — Réduction en MnO :	à 1 mgr. Mn correspondent.	4,5	—

En prenant comme teinte de virage, l'apparition de la couleur *jaune verdâtre*, facile à saisir, dans le cas des faibles concentrations en manganèse (2mg.Mn), on trouve qu'en milieu d'acidité moyenne (10 0/0 de NO^3H ou SO^4H^2), les écarts sont de 28 0/0 par rapport à la réduction en MnO, de 10 0/0 environ par rapport à Mn^2O^3; on se demande comment certains auteurs (5) ont pu écrire l'équation de réduction en MnO. Les dictionnaires de chimie sont muets sur cette réaction et indiquent seulement que As^2O^3 est oxydé en acide arsénique.

(1) Renfermant un faible excès d'ions hydrogène (SO^4H^2).
(2) Il n'en est pas de même en milieu alcalin.
(3) *C.R.*, 1917, t. 165, p. 187.
(4) Par exemple, il réduit NO^3H de d. 1. 3 en N^2O^4, tandis que SO^2, H^2S, $SnCl^2$ donnent surtout NH^2OH : il ne réduit pas à froid les solutions très diluées de persulfate d'ammoniaque (1 gr. dans 100 cc.), application au dosage du Mn, *Ann. Chem.*, 1919, juillet-août, A. Travers.
(5) Lederer, *Leitfaden für Eisenhutten laboratorien*, 9, Auflage, p. 114.

D'autre part, l'expérience montre que si la concentration en MnO^4H croît, l'acidité du milieu restant C[te] et égale à 10 0/0, *on verse moins d'acide arsénieux que ne l'exigerait la loi de proportionnalité :* ces résultats s'expliquent facilement si on admet une réduction partielle plus forte en MnO^2, laquelle consomme moins de As^2O^3.

Enfin, en milieu pratiquement neutre (acidité libre de AsO^3H^3 seulement), il est impossible de faire un titrage, la liqueur obtenue est trouble, et précipite lentement un oxyde brun de manganèse.

Nous allons montrer successivement :

1° Qu'on peut reproduire très exactement la coloration jaune verdâtre du virage, en superposant dans des proportions convenables la teinte *rose* d'un sel manganique dilué, et la teinte *brune* d'un oxyde MnO^2, *colloïdal* ;

2° Que la réduction par un réducteur convenable, de la liqueur jaune verdâtre provenant d'un titrage, met très nettement en évidence la présence de sel manganique, lorsque l'oxyde MnO^2 a été réduit ;

3° Que si on effectue la réduction en milieu *fluorhydrique*, *phosphorique* ou *arsénique*, et si on fait bouillir ultérieurement la liqueur après virage, on obtient un sel *manganique pur*, l'oxyde colloïdal, MnO^2, ayant été transformé lui-même en sel manganique (1).

1° *Reproduction de la teinte jaune verdâtre.* — Nous sommes partis de solution sulfurique de $(SO^4)^3Mn^2$ et d'une solution colloïdale de MnO^2 (action de MnO^4K sur une solution diluée et neutre d'hyposulfite). En réglant les proportions, on peut reproduire très exactement la teinte du virage.

2° *Réduction de la liqueur jaune verdâtre provenant d'un titrage.* — En utilisant comme réducteur du sulfate titaneux, en milieu d'acidité convenable (30 0/0 SO^4H^2), on observe d'abord la réduction de Mn^2O^4 ; la liqueur devient *rose*, par addition *progressive* du réducteur, puis le sel manganique restant est lui-même réduit en sel manganeux incolore.

3° *Réduction en milieu HF.* — La stabilité très grande du fluorure *manganique*, et celle moins grande, mais encore appréciable de l'arséniate et du phosphate (2) nous ont conduit à étudier la réduction de MnO^4H par As^2O^3, dans ces divers milieux.

Les expériences avec l'acide fluorhydrique n'ont pas été sans difficultés, en raison du faible pouvoir réducteur de cet acide, dû aux matières organiques qu'il renferme (attaque faible de la gutta-percha, où il est conservé).

Nous oxydons ces impuretés par le persulfate d'ammoniaque, à l'ébullition, et, comme il est possible, nous le verrons, d'oxyder quantitativement un sel manganeux en MnO^4H, *par le persulfate seul en milieu fluorhydrique*, l'acide permanganique servant aux

(1) Avec dégagement d'oxygène, décelable si la concentration en MnO^4 est suffisamment élevée.

(2) Voir 2e partie.

essais est obtenu en oxydant une quantité connue d'un sel de manganèse par un *excès* de persulfate, en milieu HF.

L'expérience montre :

1° Qu'en milieu HF (10 0/0) le ***virage est plus net***, la coloration jaune verdâtre à peine accusée et la coloration rose des sels manganiques, nettement visible. Les résultats se rapprochent davantage de Mn^2O^3 (écart < 5 0/0, ***même pour une teneur de 10 mg*** de Mn, sous forme de MnO^4H).

Nous n'avons pu malheureusement employer des concentrations plus élevées de HF : la présence d'un excès de persulfate nous donne, en effet, avec une plus forte concentration de HF, de l'acide de Caro (1), qui se détruit, en donnant H^2O^2 réduisant MnO^4H.

2° Qu'en faisant bouillir la liqueur légèrement jaune provenant du titrage, elle devient nettement rose, avec disparition des traces de colloïde brun restant.

il s'est formé MnF^3, avec dégagement d'oxygène. La liqueur refroidie, et titrée au sulfate titaneux (avec une liqueur de retour de $FeCl^3$) montre que ***tout le manganèse était présent à l'état Mn^2O^3***, la vérification est faite à moins du 1/100.

Il ne s'était donc pas formé de sel manganeux (2) dans la réduction de MnO^4H par As^2O^3 en milieu fluorhydrique (10 0/0). D'ailleurs, s'il se formait du sel manganeux, celui-ci réduirait, instantanément et à froid, MnO^4H non encore transformé, en sel manganique, d'après :

$$8MnO + Mn^2O^7 = 5Mn^2O^3$$

ce qui est facile à vérifier.

4° ***Réduction en milieu phosphorique ou arsénique.*** — La réduction en milieu phosphorique ou arsénique, ne donne pas des résultats très différents de la réduction en milieu nitrique ou sulfurique ***même avec 20 ou 30 0/0 de PO^4H^3 libre***. La proportion de MnO^2 formé ne paraît pas très inférieure à ce qu'elle est dans ces autres milieux.

Mais si on chauffe la liqueur obtenue, la coloration brune disparaît, pour faire place à la teinte rose pur des sels manganiques dilués, comme en milieu fluorhydrique. MnO^2 est réduit en Mn^2O^3. Par ébullition les sels manganiques présents ne restent stables que si la concentration en acide libre est très élevée (3).

Ainsi la réduction de MnO^4H par As^2O^3 en milieu acide et froid donne un mélange d'oxydes Mn^2O^3 et Mn^2O^4 (4).

En milieu HF (10 0/0) on se rapproche très sensiblement de la réduction en Mn^2O^3 seul.

(1) La réaction sera étudiée plus loin.

(2) On aurait pu à priori envisager la possibilité de la formation simultanée des *trois* oxydes MnO, Mn^2O^3, Mn^3O^4.

(3) Voir plus loin, 2° partie.

(4) Le *nitrate mercureux* réduit MnO^4H d'une façon analogue; en milieu fluorhydrique (10 0/0) on se rapproche aussi beaucoup de Mn^2O^3 (à quelques pour cent près).

Conséquences relatives au dosage de MnO^4H par As^2O^3.

L'équation de réduction n'étant pas simple et ne pouvant être chiffrée, si on veut néanmoins se servir de As^2O^3 comme réducteur on devra se placer dans des *conditions comparables* dans tous les essais :

1° *Concentrations en MnO^4H du même ordre;*

2° Choix d'un *même* acide, et d'une concentration en cet acide variant entre des limites déterminées (3-10 0/0 par exemple).

Si l'oxydation du Mn en MnO^4H a été faite par la méthode de Proctor Smith (persulfate + nitrate d'argent) *sans destruction de l'excès de persulfate*, il ne sera pas possible de réoxyder *complètement* le Mn, après titrage de MnO^4H à l'acide arsénieux. En effet, la partie du manganèse précipitée à l'état de MnO^2 — d'autant plus grande que la concentration en MnO^4H est plus élevée — *n'est pas réoxydée.*

L'expérience vérifie, en effet, qu'on trouve des résultats progressivement décroissants ; voici quelques essais :

Une liqueur de $(NO^3)^2Mn$ de titre connu (1 cc. = $0^{mg},2$ Mn) a été oxydée, titrée, réoxydée sans addition nouvelle de réactifs, titrée à nouveau, etc...

Liqueurs de Mn	Liqueur arsénieuse utilisée (1 cc. = $0^{mgr},645$ As^2O^3)		
	après 1re oxydat.	après 2e oxydat	après 3e oxydat.
2 mgr. Mn............	10 cc.	$9^{cc},7$	$9^{cc},4$
4 —	$19^{cc},8$	$18^{cc},8$	$17^{cc},7$
6 —	$28^{cc},8$	$27^{cc},4$	précipitation de MnO^2

La réduction de MnO^4H en MnO par As^2O^3 seul est-elle possible?

Il est possible de réduire *quantitativement* MnO^4H en MnO, à l'aide de As^2O^3, *mais à chaud* (80 à 100°) *et en présence d'un excès de réducteur;* on y arrive, par exemple, en versant MnO^4H dans la solution chaude d'acide arsénieux (mais *non en faisant l'inverse*).

Si on verse un peu brutalement la liqueur de MnO^4H, on peut constater le passage par les étapes successives de réduction MnO^2, Mn^2O^3, MnO. La tache brune observée d'abord au point où tombe le liquide, fait place par agitation à la coloration rose, qui elle-même disparaît pour donner l'incolore.

Signalons que la réduction des sels manganiques *par un excès* de As^2O^3 est lente *à froid*, mais cependant appréciable.

II. — Stabilité de quelques sels manganiques.

L'étude du mécanisme de l'oxydation du Mn en MnO^4H nous a montré le rôle important joué par les sels manganiques au cours de l'oxydation; aussi nous commencerons par décrire (1) les expériences que nous avons faites pour étudier la stabilité des plus stables, le fluorure, l'orthophosphate, l'orthoarséniate, le métaphosphate.

1° *Stabilité des solutions de MnF^3.*

On prépare facilement MnF^3 hydraté par action au bain de sable de HF *en excès* sur MnO^2 fraîchement *précipité* ou mieux sur Mn^2O^3. Dans le premier cas on a un abondant dégagement d'oxygène, et réduction intermédiaire en Mn^2O^3.

On sépare sur entonnoir en ébonite l'oxyde non dissous. Le filtrat est ensuite concentré au bain-marie, en présence d'un léger excès de HF; il cristallise un sel rouge très foncé, presque noir, qui est $MnF^3.3H^2O$.

Analyse : 1° Dosage de Mn en Mn^3O^4 : Prise 0g,260 : Mn^3O^4, 0g,1275. Mn 0/0, 35,3 (théor. 35,2).

2° Dosage du fluor : On traite la prise par un léger excès de KOH à l'ébullition; dans le filtrat de l'oxyde de manganèse, concentré, on ajoute du silicate de KOH, puis on neutralise en maintenant une acidité libre de 1 à 2 cc. HCl $n/5$. On dose ensuite alcalimétriquement SiF^6K^2 filtré et lavé (2). Prise 0g,260 : F : 94 mg. F 0/0 : 36,2, théorique : 36,5.

Le dosage de l'eau confirme la formule $MnF^3.3H^2O$.

Hydrolyse du fluorure — On fait bouillir des solutions fluorhydriques de $MnF^3.3H^2O$, avec des concentrations croissantes en HF libre, jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de précipité noir d'oxyde de Mn(Mn^2O^3).

α) Prise 0gr,500 de $MnF^3.3H^2O$; on dissout le sel dans 50 cc. d'eau préalablement additionnée de 1gr,2 HF commercial à 40 0/0, soit 0gr,45 de HF pur : concentration en HF libre : 1/100 environ.

Hydrolyse très nette.

β) 0gr,250 $MnF^3.3H^2O$ dans 25 cc. d'eau additionnée de 0gr,9 HF : C_{HF} 3,3 0/0; on n'observe aucune précipitation, même à l'ébullition; il n'apparaît pas non plus de précipité, si on dilue de moitié (C_{HF} = 1,7 0/0).

La précipitation d'oxyde de Mn commence à se produire pour une concentration en HF libre de *1,5 0/0 environ*.

Il suffit donc d'une très faible acidité libre en HF (3), *pour stabiliser le fluorure manganique* et ceci nous expliquera pourquoi dans les dosages de manganèse dans les produits sidérurgiques,

(1) On ne trouve dans la littérature aucune donnée sur ce sujet.

(2) Voir notre méthode de dosage du fluor, *Bull.* (4), t. 31, p. 294.

(3) Il est à remarquer que les solutions fluorhydriques de ce sel ne sont pas rose violet comme celles des autres sels manganiques.

l'addition de *quelques gouttes* de HF peut suffire à empêcher la précipitation d'oxyde de Mn, et par suite à rendre possible l'oxydation totale ultérieure en MnO^4H.

2° *Stabilité des solutions d'orthophosphate manganique.*

On ne trouve pas mention dans la littérature des orthophosphates primaire et secondaire manganique $(PO^4H^2)^3Mn, (PO^4H)^3Mn^2$; seul est décrit le sel tertiaire PO^4Mn, *gris cendre*, tout à fait insoluble dans l'eau, et qui se dissout très difficilement, *même fraîchement précipité*, dans un excès de PO^4H^3 sirupeux, et à chaud.

On peut obtenir *très facilement* des solutions phosphoriques du sel primaire $(PO^4H^2)^3Mn$, rose violet, à partir du fluorure $MnF^3.3H^2O$ et de PO^4H^3.

Le fluorure se dissolvant mal dans les solutions concentrées (d. 1,7) de PO^4H^3, on peut le dissoudre d'abord dans de l'eau additionnée de quelques gouttes seulement de HF, juste pour éviter l'hydrolyse (nous avons vu qu'une acidité libre en HF voisine de 1,5 0/0 suffisait à l'empêcher). On ajoute ensuite de l'acide PO^4H^3 sirupeux; la coloration violet-rose apparaît aussitôt; en chauffant la solution vers 130-150°, on chasse HF, sans risquer de faire un pyrophosphate (la déshydratation interne ne commence que vers 210°).

Nos essais ont porté sur des teneurs en Mn de l'ordre de 25 à 100 mgr., c'est-à-dire comparables à celles que l'on rencontre dans le dosage des fortes teneurs en Mn, dans la méthode de Proctor Smith (1).

1° On est parti de 0gr,075 de $MnF^3.3H^2O$, soit très approximativement 0gr,025 de Mn; on obtient donc 0gr,157 de $(PO^4H^2)^3Mn$.

α) Pour une concentration en PO^4H^3 libre *de l'ordre* de 10 0/0, on n'obtient *à froid* aucun précipité.

β) Il en est de même si la concentration en PO^4H^3 libre est seulement de l'ordre de 1 0/0; mais les phénomènes sont tout différents à chaud.

Dans le cas de β l'ébullition amène une précipitation quantitative en hydrate manganique *brun*, $Mn(OH)^3$. Il s'est produit la réaction normale d'hydrolyse :

$$(PO^4H^2)^3Mn + 3H^2O \rightleftarrows PO^4H^3 + Mn(OH)^3.$$

Dans le cas α), il précipite à l'ébullition un sel *gris cendre* qui est PO^4Mn.

Si l'acidité libre est *très élevée*, de l'ordre de 40 0/0, la précipitation n'est pas totale.

La réaction précédente s'interprète très facilement d'après : $(PO^4H^2)^3Mn \rightleftarrows PO^4Mn + 2PO^4H^3$, tout à fait analogue à celle

(1) Nous avons indiqué son extension à ces fortes teneurs dans notre mémoire, *Ann. Chim.*, 1919, juillet-août.

que nous avons étudiée dans le cas des phosphates *primaires* de lithium, de zinc, d'aluminium (1).

La réaction de dissociation de l'orthophosphate primaire manganique se produit *à l'ébullition*, très rapidement, même pour de *très* faibles concentrations en sel primaire, de l'ordre de 0,006 0/0 et malgré une acidité libre de 10 0/0 ; tandis que dans le cas de l'aluminium, le sel précipité par ébullitiou se redissout rapidement par refroidissement (réaction inverse de droite à gauche) dans le cas de $(PO^4H^2)^3Mn$, le phosphate tertiaire gris ne se redissout pas (2). La réaction que nous avons signalée pour le phosphate primaire de l'aluminium (réaction qualitative de Al) est donc bien spécifique, puisque ni le glucinium, ni le zinc, ni le manganèse *trivalent* ne la présentent.

Quand l'acidité libre est trop élevée, la dissociation de l'orthophosphate primaire n'est plus possible, même à l'ébullition et la solution reste claire; par chauffage progressif, vers 300°, elle se transforme, nous le verrons, en métaphosphate manganique.

2° Nous sommes partis de $0^{gr},275$ de $MnF^3.3H^2O$ (soit 91 mgr. de Mn); on obtient $0^{gr},580$ de $(PO^4H^2)^3Mn$.

Hydrolyse à froid. — On obtient une hydrolyse appréciable à froid, pour une teneur en PO^4H^3 libre de l'ordre de 0,3 0/0. La teinte rose vire lentement au brun (précipitation d'oxyde colloïdal,

Hydrolyse à chaud (100°). — Par ébullition, on obtient une précipitation complète en $(MnOH)^3$, pour les concentrations en acide libre : 1 0/0.

Pour les concentrations plus élevées, on obtient comme précédemment un précipité de PO^4Mn.

Les solutions de phosphate primaire sont donc beaucoup moins stables que celles de fluorure.

3° *Stabilité des solutions d'orthoarséniate manganique.*

Les solutions de $(AsO^4H^2)^3Mn$ dans AsO^4H^3 peuvent se préparer exactement comme celles de $(PO^4H^2)^3Mn$, à partir du fluorure et de l'acide arsénique concentré (attaque de As^2O^3 par NO^3H de d. 1, 3).

Les résultats sont tout à fait comparables. L'arséniate tertiaire, AsO^4Mn, a la même couleur que PO^4Mn, et précipite à l'ébullition des solutions arséniques de $(AsO^4H^2)^3Mn$, dans les mêmes conditions.

4° *Stabilité du métaphosphate manganique.*

Les solutions de *métaphosphate* manganique ont été obtenues de la façon suivante :

On traite un échantillon de $MnF^3.3H^2O$ de poids connu, par un

(1) A. TRAVERS, *Ann. Chim.*, mai-juin 1924, p. 334.

(2) PO^4Mn, *même fraîchement précipité* ne se redissout que dans PO^4H^3 très concentré (60 à 80 0/0), très lentement et à chaud. Au contraire, la transformation est très rapide, quand l'acide orthophosphorique a été transformé en PO^3H : on obtient alors $(PO^3)^3Mn$.

excès connu d'acide phosphorique *sirupeux;* on chauffe la masse en capsule de platine à feu nu, au-dessus d'une plaque d'amiante (température voisine de 350°) jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau : il y a déshydratation interne de PO^4H^3, formation de PO^3H, et de métaphosphate manganique.

Le liquide obtenu finalement (1) est d'un violet très foncé magnifique; après refroidissement on reprend par l'eau, on a suivant la dilution, une teinte variant du rose au violet améthyste; on n'obtient aucune hydrolyse appréciable par ébullition prolongée, *même en milieu très dilué.*

Par exemple une solution renfermant 0,15 0/0 seulement de PO^3H libre et 0gr,085 $(PO^3)^3Mn$ ne donne aucune précipitation à l'ébullition. Il nous a été impossible, par dilution de cette solutiou, d'obtenir un précipité de Mn^2O^3.

Le métaphosphate manganique est donc *de beaucoup le plus stable des sels manganiques*, sa stabilité est très supérieure à celle du fluorure lui-même, déjà relativement stable (acidité libre = 1,5 0/0).

Il était intéressant de rechercher si dans les mêmes conditions, on pouvait obtenir un méta-arséniate manganique stable.

5° *Stabilité du métaarséniate manganique.*

On ne trouve pas ce sel décrit dans la littérature. Nous avons essayé de le préparer en suivant la même technique que pour le précédent, on chauffe une solution *sirupeuse* d'acide arsénique avec du fluorure manganique, jusqu'à ce qu'on obtienne une coloration *violet très foncé*, tout à fait analogue à celle du métaphosphate manganique. Le liquide obtenu est plus visqueux que daus le cas précédent.

Si, après refroidissement on verse de l'eau dans la capsule, il y a *immédiatement* précipitation d'oxyde brun de Mn, donc hydrolyse, contrairement au cas de $(PO^3)^3Mn$; si on chauffe ensuite, il apparaît un précipité gris cendre de AsO^4Mn, on peut admettre que l'acide métaarsénique d'abord formé, s'est transformé *très rapidement à chaud* en AsO^4H^3, et que le métaarséniate par hydratation a redonné l'arséniate primaire; nous nous retrouvons alors dans les conditions déjà décrites :

$$(AsO^4H^2)^3Mn \rightleftarrows 2\,AsO^4H^3 + AsO^4Mn$$

dissociation *très rapide du sel primaire à chaud*, même pour de très faibles concentrations initiales en sel manganique.

(1) Intermédiairement, on constate la formation d'un précipité gris qui est vraisemblablement le *pyrophosphate acide manganique* et qui disparaît par chauffage ultérieur. La réaction s'explique simplement : Il s'est formé au début, par action de l'acide *ortho phosphorique en excès*, du phosphate primaire $(PO^4H^2)^3Mn$, ce dernier chauffé donne d'abord le pyrophosphate acide P^2O^7MnH, connu; ces réactions sont classiques pour les phosphates primaires alcalins.

III. — Mécanisme de l'oxydation du Mn en MnO^4H par la méthode de Proctor Smith (1) ($NO^3Ag + S^2O^8(NH^4)^2$).

La transformation du Mn en MnO^4H par la méthode de Smith a été appliquée avec un certain nombre de variantes dans l'analyse des produits métallurgiques ; nous avons nous-mêmes montré que cette méthode était applicable, non seulement aux aciers au carbone, mais à tous les aciers spéciaux, aux minerais, aux laitiers, aux bronzes, etc... (2).

Dans une communication récente, M. Bertiaux (3), signale qu'une « erreur fondamentale empêche toutes les méthodes de donner des résultats exacts : elles opèrent la transformation en présence d'acides fortement dissociés (SO^4H^2 ou NO^3H, ou encore ces deux acides associés), ou bien la durée de chauffage n'est pas suffisante pour éliminer complètement l'excès de persulfate ou bien les acides forts provoquent la décomposition d'une partie de MnO^4H formé ».

Nous aurons l'occasion de revenir sur la question de l'exactitude de la méthode; nous étudierons d'abord le mécanisme de l'oxydation.

Pour essayer de saisir ce mécanisme, il est naturel de tenter de comprendre d'abord la réaction du nitrate d'argent sur le persulfate d'ammoniaque, en l'absence de sel de Mn (4).

Quand on fait réagir des solutions concentrées de NO^3Ag (normales par exemple) sur une solution saturée de persulfate, on constate la formation presque immédiate d'un précipité noir, *partiellement à l'état colloïdal*, détruit par ébullition avec NO^3H concentré ou avec SO^4H concentré, *réduit à froid par AsO^3H^3*, etc... Avec des liqueurs très diluées (10 cc. NO^3Ag N/10 dans 70 cc. de liqueur et 1 gr. persulfate Am environ), proportions employées dans le dosage (voir mémoire, *Annales de Chimie*, loc. cit.), on n'obtient au contraire qu'une très légère coloration jaune brun et après quelques minutes seulement; une ou deux gouttes d'acide arsénieux (1 cc. $= 0^{mgr},645$ As^2O^3) ramènent la liqueur à l'incolore. Entre ces limites extrêmes, on observe une coloration brune plus ou moins foncée. Les mêmes phénomènes se produisent en milieu acide faible ($<$ 10 0/0 NO^3H ou SO^4H^2), tels que le milieu où on oxyde généralement le Mn des produits sidérurgiques.

Avec les proportions suivantes, on peut isoler un sel parfaitement cristallisé, $3\,Ag^2O^3.NO^3Ag$:

On dissout 4 gr. NO^3Ag dans 10 cc. d'eau froide, on rajoute 4 gr. de persulfate d'ammoniaque dissous dans le minimum d'eau. Le

(1) *Chem. News*, 1904, t. 90, p. 237.
(2) *Ann. Chimie*., juillet-août 1919.
(3) *Bull.*, 1924, t. 35-36, p. 1335.
(4) Une coloration noire (donnant avec la teinte violet du permanganate une teinte composée rougeâtre), obtenue dans des essais où nous avions forcé la dose de NO^3Ag et de persulfate, a été le point de départ de ces recherches.

précipité formé est filtré sur un creuset de Norton, et lavé avec 100-150 cc. d'eau; cette proportion d'eau suffit pour éliminer le persulfate en excès, très soluble; eu lavant avec un excès d'eau, on détruit une partie du composé (1). Ce dernier a l'aspect de *paillettes gris d acier*, (octaèdres); il dégage du chlore avec HCl, de l'oxygène *ozonisé* avec les acides nitrique et sulfurique et *à chaud;* quand on le traite par NO^3H très dilué *à froid* la liqueur noircit immédiatement, et rappelle la teinte brune signalée plus haut.

Les réactions indiquées démontrent qu'on a bien un peroxyde d'argent, mais l'analyse décèle de plus, du nitrate. Celui-ci a été dosé par réduction au moyen de l'alliage Devarda, et titré sous forme de NH^3.

Pesée $0^{gr},500$; NH^3 N/5 2 cc.7, NO^3Ag, $91^{mgr},8$.

Trouvé : NO^3Ag 0/0 18,36. *Calculé* 18,59 0/0.

Ce peroxyde nitrate avait été signalé par Schucht (2) dans l'électrolyse du nitrate d'argent, au pôle positif; Mulder (3), a étudié sa composition.

Signalons que HF est sans action à froid sur ce composé; à chaud et avec une solution de 20 0/0 de HF, il y a dégagement d'oxygène.

Oxydation des sels manganeux par le peroxyde d'argent. — Si à une solution d'un sel manganeux dilué (1 cc. $=0^{mgr},4$ Mn), on ajoute *à froid* une pincée de ce peroxyde il ne se produit rien; mais si on verse de l'acide azotique ou sulfurique dilué, il y a *aussitôt* formation d'acide permanganique; on perçoit en meme temps l'odeur d'ozone. Le peroxyde d'argent se comporte donc, comme les peroxydes de Pb, de Bi (méthode de dosage du Mn de Schneider), en transformant Mn en MnO^4H.

Ce composé nous fournit l'explication de la coloration brune qu'on observe quand on mélange des solutions diluées de NO^3Ag et de persulfate d'ammoniaque, et il est assez naturel de penser que c'est lui qui joue le rôle actif dans le mélange de Proctor Smith.

Il est à remarquer que la coloration brune apparaît plus lentement quand on mélange les deux solutions de nitrate d'argent et de persulfate *en milieu fluorhydrique*, ou quand on mélange des solutions étendues de persulfate et de fluorure d'argent.

Mécanisme de l'oxydation de Mn en MnO^4H par Ag^2O^2. — En observant attentivement l'oxydation du sulfate manganeux, par Ag^2O^2 en milieu acide (10 0/0), on peut constater que des traînées violettes accompagnent le dégagement des bulles de gaz, or, ce gaz est précisément de l'oxygène ozonisé, et on sait que l'ozone oxyde les sels manganeux en MnO^4H; il est naturel de supposer que l'*oxydation du Mn par Ag^2O^2 est due à la formation intermédiaire d'ozone.*

Comme d'autre part, les solutions de persulfate d'ammoniaque

(1) Pour la même raison, il y a lieu de le filtrer aussitôt.
(2) *Zeit. f. analyt. Chem.*, 1883, t. **22**, p. 485.
(3) *Rec. Pays Bas*, 1896, t. **15**. p. 235; 1897, t. **16**, p. 57.

seul donnent elles-mêmes de l'ozone, quand on les chauffe en milieu acide, on pouvait se demander s'il ne serait pas possible d'oxyder directement le Mn en MnO^4H *par le persulfate seul, sans nitrate d'argent*. Nous verrons que l'expérience a répondu affirmativement.

Dans l'oxydation par l'ozone de Mn en MnO^4H, il se produit des réactions secondaires très importantes, dont la connaissance est indispensable pour préciser correctement les conditions qui rendent possible l'oxydation *complète* du Mn en MnO^4H.

Ces conditions nous permettrons d'interpréter en même temps certaines anomalies constatées dans le dosage par la méthode de Smith, et de démontrer les raisons de l'avantage qu'il y a à employer PO^4H^3 (1), AsO^4H^3 ou mieux HF et PO^3H dans ce dosage.

Action de l'ozone sur les sels manganeux. Les détails d'oxydation des sels manganeux par l'ozone ont été très bien précisés par M. Maquenne (2).

1° Les liqueurs étendues de sel manganeux (1 cc. $0^{mgr},48$ Mn), dont l'acidité est comprise entre 5 et 48 0/0 N^2O^5, sont oxydées totalement en MnO^4H par l'ozone; les liqueurs plus concentrées précipitent.

2° En milieu sulfurique, pour une acidité inférieure à 10 0/0, et des liqueurs étendues en Mn (1 cc. $=0^{mgr},48$ Mn), on observe un précipité de peroxyde, et « la liqueur décantée présente une teinte rose »; entre 10 et 30 0/0 d'acide sulfurique, l'oxydation en MnO^4H est totale; au-delà de 30 0/0, on obtient exclusivement un sel manganique ».

La précipitation d'un oxyde brun de manganèse est la conséquence d'une réaction secondaire entre MnO^4H d'abord formé et le sel manganeux non encore oxydé. *La vitesse d'oxydation par l'ozone de MnO n'est pas en effet instantanée*, il peut donc se produire une réaction entre le sel non oxydé et le produit de l'oxydation (3).

En milieu faiblement acide, on a la réaction de Guyard (précipitation d'un manganite de manganèse); en milieu fortement acide (>30 0/0 SO^4H^2) on obtient exclusivement un sel manganique d'après :

$$Mn^2O^7 + 8MnO \longrightarrow 5Mn^2O^3$$

Il est à remarquer que la réaction de Guyard, en milieu neutre ou faiblement acide, *commence à froid*, mais seulement au bout d'une vingtaine de minutes; par chauffage préalable vers 70°, elle s'amorce plus vite, et une fois commencée, continue à froid.

Il était intéressant de reprendre les mêmes expériences en milieu

(1) Dans sa communication (*loc. cit.*), M. Bertiaux recommande avec raison l'emploi de PO^4H^3.

(2) *C. R.*, 1882, t. **94**, p. 795.

(3) Réaction comparable à la formation de N^2O^3 dans l'oxydation de NO, conséquence de la réaction de NO^2 sur NO non encore transformé.

fluorhydrique, en raison de la stabilité particulière du fluorure manganique.

Réduction de MnO^4H par SO^4Mn en milieu fluorhydrique. — L'expérience montre que même en milieu acide faible (<3 0/0 HF) le sel manganeux (1), (SO^4Mn) par exemple), réduit à *froid* l'acide permanganique en sel manganique *stable* (disparition des bandes d'absorption du MnO^4K); en raison de la faible acidité, <3 0/0, on est conduit à penser que le sel manganique formé est du fluorure MnF^3; nous avons vu en effet que ce *dernier sel est, après le métaphosphate, le moins hydrolysé de tous les sels manganiques, vraisemblablement* parce qu'il est très peu ionisé (comme $Hg(CN)^2$). Nous n'avons trouvé aucune donnée sur la conductibilité de ce sel, et il est impossible de comparer par la méthode électrométrique la f. é. m. d'une électrode de Mn plongeant dans une solution *fluorhydrique* de MnF^3, avec la f. é. m, d'une électrode de Mn plongeant dans une solution *très sulfurique* de sulfate manganique, de même concentration en ions Mn^{+++}; il se produit en effet un dégagement d'hydrogène et au lieu de mesurer le $P_{Mn^{+++}}$ (2), on mesure un P_H.

Une preuve *indirecte* de cette très faible ionisation est donnée par les expériences qui seront indiquées plus loin. Il est possible d'oxyder de faibles teneurs en Mn (<4 mg. Mn) par le persulfate seul, *en milieu nitrique, si on a soin d'ajouter quelques gouttes seulement de HF*; on n'observe pas de précipitation d'oxyde de manganèse, contrairement à ce qui a lieu en milieu nitrique seul.

Ces faits s'expliquent simplement si on admet que MnF^3, formé intermédiairement, est très peu ionisé.

IV. — L'oxydation du Mn en MnO^4H par le persulfate seul, en milieu acide.

Dans des expériences d'oxydation du Mn en MnO^4H par la méthode de Smith, c'est-à-dire en présence de NO^3Ag, *mais en milieu fluorhydrique*, nous avions constaté qu'on pouvait diminuer considérablement la concentration en NO^3Ag, sans cesser d'obtenir une oxydation complète, et sans précipiter cependant d'oxyde de manganèse; ainsi nous étions arrivés à oxyder 10 mgr. Mn, en utilisant seulement $0^{cc},5$ NO^3Ag *n*/100, mais en chauffant à l'ébullition (concentration en HF, 6 0/0). La proportion de catalyseur employée était *200 fois moindre* que dans les conditions ordinairement décrites.

Il était naturel d'extrapoler et de rechercher si on ne pouvait pas se passer de NO^3Ag. L'expérience a répondu affirmativement, et la raison en est très claire.

La solution de persulfate chauffée en milieu acide, dégage de

(1) On opérait sur des prises de 10 cc. de SO^4Mn (1 cc. = $0^{mgr},4$ Mn et avec une liqueur de MnO^4H (1 cc. = $0^{mgr},4$ Mn).

(2) Nous désignons par $P_{Mn^{+++}}$ le symbole bien connu log. $\frac{1}{C_{Mn^{+++}}}$.

l'*oxygène ozonisé;* et *en milieu fluorhydrique, on obtient un rendement exceptionnellement élevé en ozone :* par exemple avec une acidité en HF de l'ordre de 4 0/0, nous avons pu, à 100°, oxyder *complètement* en MnO^4H 4 mgr. Mn (SO^4Mn), avec un poids de 0gr,200 seulement de persulfate d'ammoniaque solide, à 95 0/0. L'oxydation de ces 4 mgr. de Mn, nécessite 2mgr,9 d'oxygène; or, la décomposition du sel en a seulement fourni 15, soit 5 fois environ la quantité théorique. Seul est actif l'oxygène provenant de la décomposition de l'ozone (1/3 en volume) et non l'oxygène total; en sait en effet, que l'oxygène naissant *non ozonisé* (électrolyse de sulfate de Mn en milieu faiblement acide par exemple) ne transforme pas MnO en MnO^4H. Dans notre expérience nous aurions donc dégagé 8mgr,7 d'ozone, sur 15 mgr. d'oxygène total possible, c'est-à-dire on atteindrait un rendement en ozone de 50 0/0 (1).

Ainsi, en milieu fluorhydrique (5 0/0 HF environ), on peut oxyder *complètement* en MnO^4H, par le persulfate *seul*, des solutions étendues de sel manganeux quelconque.

Si on force l'acidité eu HF (15 0/0 par exemple), l'oxydation devient au contraire incomplète, malgré un excès de persulfate. On constate bien la formation de sel manganique, violet, ne présentant plus de bandes d'absorption, mais si on prolonge le chauffage le sel manganique lui-même se réduit en sel manganeux incolore. L'explication est simple, elle sera donnée plus loin; le phénomène est général dans un milieu acide *quelconque* (HCl excepté bien entendu), dès que la concentration totale en acide dépasse une certaine limite.

Oxydation par le persulfate seul en milieu phosphorique ou arsénique à 100°. — Tant que l'acidité libre reste inférieure à 20 0/0 on peut oxyder complètement des liqueurs étendues de Mn (0 à 10 mgr. Mn), saus qu'il se produise de réduction ultérieure.

Pour une acidité dépassant 20 0/0, on constate qu'une ébullition prolongée avec un excès de persulfate, entraîne la réduction de MnO^4H, en sel manganeux incolore.

Oxydation en milieu sulfurique à 100°. — 1° Acidité (0 à 10 0/0) précipitation d'oxyde de Mn.

2° Acidité de 15 0/0, pas de précipitation, faible coloration rose fugace, disparaissant par chauffage.

3° Acidité de 25 0/0, aucune coloration rose, la liqueur reste incolore, malgré l'addition d'un excès de persulfate.

Si on refait l'essai 2, en ajoutant 0gr,5 environ de HF, on obtient une oxydation *totale* du Mn en MnO^4H; la formation intermédiaire de MnF^3 *stable* (voir plus haut), a rendu ainsi possible l'oxydation

(1) Nous étudions cette réaction au point de vue préparation de l'ozone; on sait que l'électrolyse des solutions commerciales de HF (40 0/0 de HF) fournit de l'ozone avec un rendement très élevé (27 0/0); on admet que F qui tend à se dégager à l'anode décompose l'eau, en donnant de l'ozone, réaction bien connue. Dans le cas présent la même explication peut se défendre : le persulfate oxyderait HF, avec mise en liberté de fluor qui réagirait aussitôt sur l'eau, en donnant de même de l'ozone.

ultérieure en MnO^4H; au contraire si on refait l'essai 3, en ajoutant HF, on n'obtient aucune oxydation.

Oxydation en milieu nitrique par le persulfate seul. — Pour une acidité quelconque, il ne se produit aucune oxydation en MnO^4H; si l'acide est < 15 0/0, il y a précipitation d'oxyde de Mn, le dégagement d'ozone est cependant nettement perceptible. Si elle atteint 18 0/0, la liqueur reste incolore (on peut constater qu'il se dégage *à la fois* de l'ozone et de l'eau oxygénée, qui réduit précisément MnO^2 et Mn^2O^3). Au contraire en présence de HF (0gr,5) et pour une acidité en NO^3H inférieure à 15 0/0 en NO^3H, l'oxydation est au contraire totale, nous avons vu qu'il en est de même en milieu sulfurique, et par suite en milieu sulfonitrique, tel que celui que recommandent certains analystes (Nicolardot).

Ainsi en milieu fluorhydrique, phosphorique, arsénique, ou en milieu nitrique ou sulfurique additionné de 1 cc. environ de la solution commerciale de HF, (0gr, 4 HF) on peut oxyder totalement en MnO^4H *par le persulfate seul*, des solutions étendues d'un sel manganeux quelconque (0 à 10 mgr. de Mn).

Oxydation du Mn par l'acide periodique. — Nous rapprocherons de l'oxydation par l'ozone (obtenu à partir du persulfate et de l'acide fluorhydrique), celle du Mn en MnO^4H, par l'acide periodique (1).

Les auteurs indiquent qu'avec une acidité suffisante (NO^3H) ; 16gr,8 d'acide à 36°B° par 100 cc. de liqueur; PO^4H^3 : 1 à 50 cc. 0/0 de liqueur), on obtient exclusivement MnO^4H, quand on emploie un faible excès de periodate.

Or, dans ce cas, comme dans le précédent nous avons pu nous assurer qu'il se dégage de l'ozone; les cristaux d'acide periodique, *même fraichement préparés*, subissent déjà spontanément une réduction partielle avec formation d'IO^3H, et dégagement d'ozone.

Signalons que les auteurs indiquent avoir pu oxyder complètement par le periodate *60 mgr. de Mn*, dans 100 cc. d'eau, *en milieu phosphorique.*

Remarques. — 1° L'examen attentif des détails de la réaction d'oxydation par le persulfate montre que : l'oxydation s'effectue d'après le processus suivant : il apparaît d'abord *localement* le violet franc de MnO^4H, puis cette teinte vire au rouge (rose en milieu dilué) des sels *manganiques*, enfin réapparaît de nouveau la teinte violette de MnO^4H. La raison en est simple : MnO^4H formé d'abord est réduit par le sel manganeux en excès, avec formation immédiate de sel *manganique* (puisqu'on est en présence de HF). Ce dernier est ensuite oxydé par l'ozone en MnO^4H.

2° Si on ajoute au sel manganeux un fluorure alcalin quelconque *en excès* par rapport à ce sel, l'oxydation par le persulfate en milieu fluorhydrique *s'arrête au stade manganique.*

Le sel double $MnF^3 2NH^4F$ par exemple, *véritable complexe*, résiste à l'oxydation en MnO^4H.

3° L'oxydation par le persulfate sel en milieu fluorhydrique ne se déclanche que lentement à froid, au bout d'une demi-heure envi-

(1) Williard and Granthouse, *J. of. the Amer. Chem. Soc.*, t. 39, p. 2366.

ron. Au contraire, en présence de NO^3Ag, elle est beaucoup plus rapide même à froid.

A ce point de vue NO^3Ag, ou plus exactement Ag^2O^2 comme nous l'avons montré, catalyse vraiment la réaction; mais à 45° l'oxydation par le persulfate *seul* commence au bout de quelques minutes; à l'ébullition elle est totale rapidement (en quelques minutes); l'ébullition a l'avantage de permettre de détruire l'excès de persulfate. L'expérience nous a montré que si on était *au-dessous* d'une certaine acidité limite, l'ébullition prolongée n'entraînait aucune réduction de MnO^4H.

Oxydation en milieu très acide par le persulfate seul. — Il reste à expliquer pourquoi au-delà d'une certaine acidité, *d'ailleurs quelconque* (NO^3H, SO^4H^2, FH, PO^4H^3, aucune oxydation n'est possible) bien qu'il se dégage cependant de l'ozone, reconnaissable à son odeur.

Quand l'acidité libre dépasse une certaine limite, l'acide persulfurique mis en liberté se transforme en acide de Caro, SO^5H^2 (1), lequel est peu stable et se décompose *à chaud* en SO^4H^2 et H^2O^2.

H^2O^2 formé réduit MnO^4H et les sels manganiques eux-mêmes en sels manganeux incolores.

La formation intermédiaire de H^2O^2 peut être clairement démontrée, en utilisant deux réactions spécifiques de ce corps, qui *n'ont pas lieu avec l'acide persulfurique.*

H^2O^2 réduit CrO^3, l'acide persulfurique est sans action; H^2O^2 oxyde les sels de titane, l'acide persulfurique est sans action.

Or, l'expérience montre :

1° Qu'en milieu fluorhydrique (<15 0/0 HF) il n'y a aucune réduction de CrO^3 par le persulfate, ni d'oxydation de TiO^2; au delà de cette concentration on obtient par ébullition prolongée une réduction de CrO^3;

2° Avec PO^4H^3, il y a dégagement de H^2O^2, à l'ébullition, quand l'acidité libre atteint 25 0/0 environ;

3° Avec NO^3H à l'ébullition, CrO^3 est immédiatement réduit, pour une acidité supérieure à 15 0/0;

4° Avec SO^4H^2 à l'ébullition, dégagement de H^2O^2, dès que l'acidité dépasse 15 0/0.

Remarque. — Il est évident qu'en présence de NO^3Ag, les mêmes réactions se produisent, et on s'explique ainsi que suivant les conditions d'acidité, on puisse avoir des oxydations incomplètes.

Conclusions. — Nous venons de montrer que l'oxydation du Mn par le persulfate et le nitrate d'argent, ou par le persulfate seul, revient dans les deux cas à une *oxydation par l'ozone.*

Il peut se produire des réactions secondaires, telles que la précipitation d'un oxyde de manganèse; *il en est ainsi quand le sel manganique provenant de la réduction intermédiaire de MnO^4H d'abord formé, par le sel manganeux en excès, n'est pas stable.*

Nous examinerons dans un prochain article les conséquences importantes relatives au dosage du Mn. Retenons déjà de l'étude

(1) Baeyer und Villiger, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 856.
(2) Ebs und Schönberg, *Cent. Blatt*, 1895, t. **2**, p. 750; 1897, t. **1**, p. 790.

qui précède, l'intérêt qu'il y a à effectuer l'oxydation en milieu fluorhydrique ou métaphosphorique, les sels manganiques correspondants étant les plus stables. Quand il y a précipitation d'oxyde de manganèse il est rare, en effet, que le précipité se redissolve *complètement* et que l'oxydation soit totale en MnO^4H.

Faculté des Sciences de Nancy.
(Laboratoire de Chimie Industrielle.)

N° 30. — Sur un dispositif pratique d'ultrafiltre à membrane de collodion, à l'usage des laboratoires, fonctionnant à toutes pressions ; par M. Eugène FOUARD.

(23.1.1925.)

La purification des liquides par la technique de la filtration a accompli en principe un progrès important dans l'emploi de la membrane de collodion. L'extrême ténuité de ses pores, dont la dimension moyenne est mille fois plus petite que celle des filtres les plus parfaits, a rendu possible, en effet, la séparation mécanique des divers constituants d'un liquide par simple triage de leurs agrégats moléculaires, que ce septum retient sur sa surface, à la façon d'un crible. Ainsi, sans apporter aucune modification chimique préalable dans le liquide à filtrer, les composés qu'il contient sous la forme colloïdale, matières albuminoïdes, pectiques, cellulosiques, amylacées, tanniques, sols minéraux ou organiques, sont arrêtés, tamisés par la pellicule, tandis que sont entraînées dans « l'ultrafiltrat » les molécules des substances réellement dissoutes. L'ultrafiltre peut donc accomplir une sélection entre les molécules et les complexes répartis dans un liquide aqueux, qui ne peut être l'œuvre d'aucune méthode connue de filtration; il fonctionne en réalité comme un analyseur physico-chimique des solutions.

Mais la fragilité excessive d'un tel organe nécessitait l'établissement d'un procédé pratique de consolidation, assurant la constance de sa fonction séparatrice.

Le modèle que nous avons mis au point répond à ce but, comme appareil de laboratoire, fonctionnant en toute sécurité sous toutes les pressions réalisables (*fig.* 1). Il se compose d'un corps rigide, mandrin tubulaire en métal émaillé (*fig.* 2) protégé contre les divers réactifs, percé de petits trous collecteurs répartis uniformément sur sa surface; celle-ci est revêtue d'un enroulement en tresse de soie artificielle, formant couche intermédiaire filtrante, contre laquelle on applique un manchon de treillis à mailles larges de 1 ou 2 millimètres, en fil résistant, bien serré sur son support; l'armature ainsi constituée, fermée à une extrémité, ouverte à l'autre, a ainsi schématiquement même profil qu'une bougie de porcelaine filtrante. Une technique spéciale permet de déposer sur le système une couche de collodion qui ne pénètre pas dans l'enveloppe de tresse, mais immerge complètement les mailles du réseau de fil; il se forme ensuite, par l'effet coagulant de l'eau, une membrane adossée, en tous points de sa surface, à un support rigide filtrant, et armée en outre dans sa masse par le treillis de fil solide, de telle sorte que toute variation du volume enveloppé, et toute défor-

mation interne et superficielle sont supprimées. La membrane ultrafiltrante est donc, en fait, immobilisée complètement et a cessé

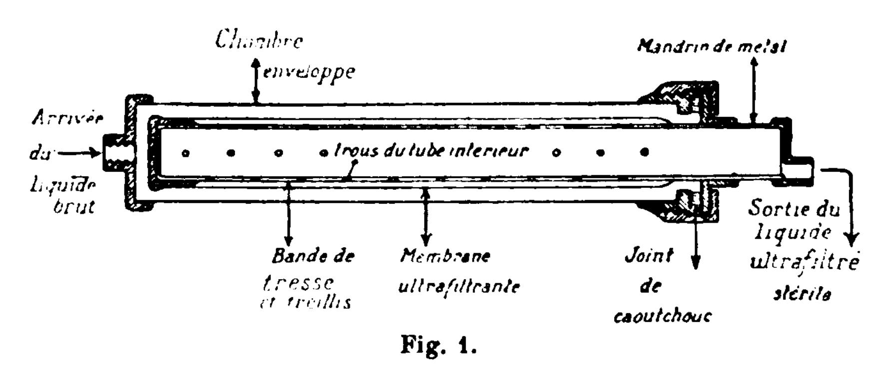


Fig. 1.

d'être fragile; elle peut subir toutes les pressions, même instantanément variables, des coups de bélier d'une canalisation; elle a été essayée ainsi jusqu'à 40 atmosphères, sans aucune altération de ses propriétés. Dans ce dispositif de simplicité maxima, l'ultrafiltration s'effectue toujours dans un seul et même sens, de l'extérieur vers l'intérieur du mandrin, soit sous l'influence du vide d'une trompe à

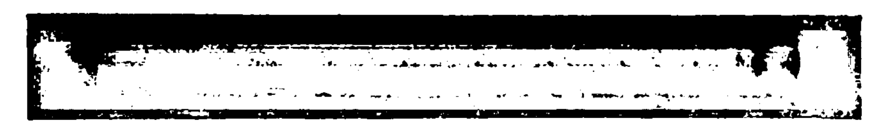


Fig. 2.

eau, soit à l'aide de pressions élevées, auquel cas le mandrin porte une collerette métallique qui permet de le fixer dans une chambre de pression, comme une bougie de porcelaine; on atteint avec l'ultrafiltre à des débits élevés, de l'ordre de 3 à 4 mètres cubes mesurés en eau, par mètre carré et par 24 heures, à la pression de 1 atmosphère. La stabilité de sa fonction est telle que l'appareil, utilisé comme stérilisateur d'eau, monté en pression sans arrêt sur une canalisation urbaine, fonctionne régulièrement pendant une année sans entretien, et sans cesser de fournir de l'eau dont la stérilité est rigoureusement absolue. La bougie ultrafiltrante peut d'ailleurs être débarrassée de son dépôt superficiel, très simplement, après usage, par un lavage sous un courant d'eau, et dans toutes ces manipulations, une seule précaution suffira à sa conservation, ce sera d'éviter aisément tout choc de la membrane.

Le système ainsi réalisé, très stable, très maniable, et très robuste, permet de tirer tout le parti prévu par la méthode d'ultrafiltration, comme procédé d'analyse mécanique et chimique des solutions aqueuses.

ERRATUM. — Mémoire de MM. G. Bertrand et M. Mokragnatz, ce *Bulletin*, p. 327, ligne 33 : *au lieu de* inférieures, *lire* supérieures.

POIDS ATOMIQUES INTERNATIONAUX

(1925)

COMMENTAIRE DE LA TABLE

Dans cette table, nous avons admis comme base, selon l'usage : O = 16,000. Nous avons retenu comme étalon secondaire l'ancienne valeur : Ag = 107,880 bien qu'elle nous paraisse légèrement supérieure à la valeur réelle. Si une valeur plus probable (comprise entre 107,870 et 107,876) avait été adoptée pour cet étalon secondaire, de nombreux poids atomiques qui en dépendent (42 environ) auraient dû être abaissés dans le même rapport. La différence étant négligeable pour un grand nombre d'applications, nous avons jugé préférable d'éviter un changement qui semble prématuré. La table suivante, dressée suivant l'ordre alphabétique des symboles internationaux (1re colonne) diffère par plusieurs points de la table publiée par le précédent Comité.

1° La deuxième colonne renferme, en petits caractères, les numéros atomiques (ou nombres de Moseley) ;

2° Les poids atomiques ont été donnés avec une décimale incertaine (excepté dans le cas de l'hydrogène. Voir ci-dessous) ce qui est pratiquement conforme à l'usage scientifique. Il est toujours loisible d'arrondir les nombres, le cas échéant. Pour les analyses commerciales, il est recommandé d'employer les valeurs qui figurent dans la table, afin d'éviter des discordances dans les résultats présentés par des analystes différents.

Conformément à ce principe, les poids atomiques des 23 éléments suivants ont été légèrement modifiés puisqu'ils présentent un chiffre décimal de plus que dans la table précédente. Les valeurs des poids atomiques fondamentaux qui figurent dans la table ont été utilisées pour l'évaluation des autres.

Ag — Ar — Br — Cl — Cr — Dy — F — Gd — Hg — I — K — Li — Na — Nd — O — P — Pr — Pt — Ra — Rh — S — U — V.

D'autre part, la deuxième décimale a été négligée dans le cas du Krypton ; et toute décimale supprimée dans le cas du Zirconium (les substances zirconifères examinées jusqu'ici étant manifestement des mélanges de deux éléments) pour lequel le nombre rond 91 a été donné ;

3° Des recherches récentes concernent la révision des poids atomiques de 24 éléments. Les changements qui nous ont paru désirables à la lumière de cette nouvelle étude sont inclus dans la table. Les éléments considérés sont les suivants :

Al — B — Be — Ga — Ge — La — Sb — Se — Si — Sm — Sn — Tl.

On trouvera, à la suite, un résumé de ces récentes recherches, lequel permettra à ceux qui désireront contrôler nos conclusions de se reporter aux mémoires originaux.

En outre, comme une décimale additionnelle a été ajoutée à la plupart des poids atomiques fondamentaux, des explications plus détaillées concernant ces changements ont été données conformément aux règles suivies pour les autres changements dans l'ancienne table internationale.

***

Aluminium. — RICHARDS et KREPELKA [*Journ. Amer. Chem Soc.*, **42**; 2221 (1920)] trouvent Al = 26,96 à partir du rapport $AlBr^3$: 3 Ag.

Récemment, dans une note communiquée à l'Académie de Bohême et au *Journ. Amer. Chem. Soc.*, KREPELKA trouve, à partir du rapport $AlCl^3$: 3 Ag, comme moyenne de 11 expériences très concordantes, Al = 26,972, valeur légèrement supérieure (de 0,009) à celle obtenue avec le bromure.

Antimoine. — Sb = 121,77. WILLARD et Mc ALPINE [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 797 (1921)] ont déterminé le rapport $SbBr^3$: 3 Ag et $SbBr^3$: 3 AgBr.

Glucinium. — HÖNIGSCHMID et BIRCKENBACH [*D. ch. G.*, **55** *B*, 4 (1922)] trouvent, à partir des rapports $GlCl^2$: 2 Ag et $GlCl^2$, la valeur Gl = 9,018.

Bore. — BAXTER et SCOTT [*Science, N. S.*, **54**, 524 (1921)] ont proposé, à titre préliminaire, la valeur B = 10,83.

HÖNIGSCHMID et BIRCKENBACH [*Anales Soc. Españ. Fis. y Quim.*, **20**, 167 (1922)] trouvent à partir du rapport BCl^3 : 3 Ag, B = 10,817 — 10,838, et à partir du rapport BCl^3 : 3 Ag, B = 10,818 — 10,842. Les auteurs préfèrent 10,82.

Récemment BAXTER et SCOTT [*Proc. Amer. Acad.*, **59**, 21 (1923)] trouvent, à partir du rapport BCl^3 : 3 Ag, B = 10,820, comme moyenne de 22 expériences; à partir du rapport BCl^3 : 3 AgCl (7 expériences), B = 10,824; à partir du rapport B Br^3 : Ag (14 expériences), B = 10,822; à partir du rapport BBr^3 : 3 AgBr (2 expériences), B = 10,812. La moyenne de toutes les analyses est B = 10,820.

Bismuth. — HÖNIGSCHMID et BIRCKENBACH [*D. ch. G*, **54** *B*, 875 (1921)] trouvent Bi = 209,00 à partir des rapports $BiCl^3$: 3 Ag et $BiBr^3$: 3 Ag.

Brome. — Br = 79,916. Ag : AgBr = 0,574453; AgBr : AgCl = 1,310171. BAXTER [*Proc. Amer. Acad.*, **42**, 202 (1906)]. Br : Ag = 0,740786; Br : AgBr = 0,425547. HÖNIGSCHMID et ZINTH [*Lieb. Ann.*, **433**, 201 (1923)].

Carbone. — C = 12,000. CO^2 : C = 2,6660 [CLARKE, *A recalculation of the Atomic Weights, 4 th Ed. Memoir of the Nat. Acad. Science*, vol. XVI, N° 3].

Chlore. — Cl = 35,457. AgCl : Ag = 1,32867. RICHARDS et WELLS [*Pub. Carn. Inst.*, N° 28 (1905)]; AgBr : AgCl = 1,310171. BAXTER [*Proc. Amer. Acad.*, **42**, 202 (1906)].

Chrome. — BAXTER, MUELLER et HINES [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **31**, 329 (1909)] Ag^2CrO^4 : 2 Ag ; BAXTER et JESSE [*Ibid.*, **31**, 541 (1909)] $Ag^2Cr^2O^7$: Ag, trouvent Cr = 52,01.

Cobalt. — Co = 58,94. BAXTER et DORCAS [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 357 (1924)] trouvent, par l'analyse du chlorure, que le Cobalt terrestre et le Cobalt des météorites possèdent le poids atomique 58,94.

Fluor. — SMITH et VAN HAAGEN [*Pub. Carn. Inst.*, N° 267 (1918)] trouvent F = 19,00.

Gallium. — RICHARDS, en commun avec W.-M. CRAIG [*Bull. Soc. Chim. France*, **31**, 929 (1922)], à partir du rapport $GaCl^3$: 3 Ag, trouve Ga = 69,716 ; voir aussi *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 1155 (1923).

Germanium. — Ge = 72,60. BAXTER et COOPER [*Proc. Amer. Acad. Arts and Sciences*, vol. 59, 235-255 (1924)] trouvent, à partir du rapport $GeCl^4$: Ag, le poids atomique Ge = 72,60. Ils ont confirmé ce résultat par l'analyse du bromure (encore inédit).

Holmium. — Ho = 163,4. HOLMBERG [*Zeit. Anorg. Ch.*, **71**, 226 (1911)].

Hydrogène. — Les meilleures déterminations gravimétriques et gazométriques donnent, pour le poids atomique de cet élément des valeurs comprises entre 1,0075 et 1,0078. La valeur arrondie 1,008 est pratiquement suffisante.

Iode. — I = 126,932. Ag : I = 0,849906. BAXTER [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **32**, 1591 (1910)].

Lanthane. — La = 138,90. BAXTER, TANI et CHAPIN [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 1080 (1921)] trouvent La = 138,91.

HOPKINS et DRIGGS [*Ibid.*, **44**, 1927 (1922)] trouvent La = 138,89.

Lithium. — Li = 6,940. LiCl : AgCl = 0,29579 ; LiCl : Ag = 0,393299. RICHARDS et WILLARD [*Pub. Carn. Inst.*, N° 25, 1 (1910)].

Mercure. — Hg = 200,61. EAESLEY, puis BAXTER et WATSON [voir *Clarke's Recalculation of the Atomic Weights*, IV Ed., pp. 200-205 (1920)]. HÖNIGSCHMID, BIRCKENBACH et STEINHEIL [*D. ch. G.*, **56**, 1212 (1923)].

Neodyme. — Nd = 144,27. BAXTER et CHAPIN [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **33**, 1 (1911)]; BAXTER, WHITCOMB et STEWART [*Ibid.*, **38**, 302 (1916)].

Phosphore. — P = 31,027. 3 AgBr : Ag^3PO^4 = 1,34562. BAXTER et JONES [*Proc. Amer. Acad.*, **45**, 137 (1910)]; PBr^3 : 3 Ag = 0,836647 ; PBr^3 : 3 AgBr = 0,480623. BAXTER, MOORE et BOYLSTON [*Proc. Amer. Acad.*, **47**, 585 (1912)]; PCl^3 : 3 AgCl = 0,319509 ; PCl^3 : 3 Ag = 0,424507. BAXTER et MOORE [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **34**, 1644 (1912)].

Platine. — Pt = 195,23. ARCHIBALD [*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **29**, 621 (1909)].

Potassium. — K = 39,096. KCl : AgCl = 0,52012 ; KCl : Ag = 0,69107. RICHARDS et MUELLER [*Pub. Carn. Inst.*, N° 69, 27 (1907)].

Praséodyme. — Pr = 140,92. BAXTER et STEWART [*Journ. Amer. Chem, Soc.*, **37**, 516 (1915)].

Radium. — Ra = 225,95. HÖNIGSCHMID [*Monatsh.*, **33**, 253 (1911)]; [*Wien Akad.*, *121*, Nov. (1912)].

Radon. — Antérieurement Niton (Emanation du Radium). Le nombre rond Rn = 222 paraît le plus probable d'après les phénomènes de radioactivité.

Samarium. — Sm = 150,43. STEWART et JAMES [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **39**, 2605 (1917)]; OWENS, BALKE et KREMERS [*Ibid.*, **42**, 515 (1920)].

Scandium. — Sc = 45,10 HÖNIGSCHMIDT [*Zeit. Elektrochem.*, **25**, 93 (1919)].

Silicium. — Si = 28,06. BAXTER, WEATHERILL et SCRIPTURE [*Proc. Amer. Acad.*, **58**, 245 (1923)] trouvent, à partir du rapport $SiCl^4$: 4 Ag, Si = 28,063; à partir de $SiBr^4$: 4 Ag, Si = 28,059. Moyenne des meilleures séries : Si = 28,061.

Soufre. — S = 32,064. 2 AgCl : Ag^2SO^4 = 0,91933. RICHARDS et JONES [*Pub. Carn. Inst.*, N° 69, 69 (1907)]; Na^2SO^4 : Na^2CO^3 = 1,31016; Na^2CO^3 : 2 Ag = 0,491265. RICHARDS et HOOVER [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **37**, 95 (1915)].

Thallium. — Tl = 204,39. HÖNIGSCHMID, BIRCKENBACH et KOTHE [*Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss.*, 179 (1922)] trouvent à partir du rapport TlCl : Ag, Tl = 204,39; et à partir du rapport TlCl : AgCl, Tl = 204,39.

Thulium. — Tm = 169,4. JAMES et STEWART [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 2022 (1920)] trouvent Tm = 169,39.

Titane. — BAXTER et FERTIG [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 1228 (1923)] trouvent, par analyse du tétrachlorure, Ti = 47,85. Ce résultat étant préliminaire, il n'y a pas lieu de faire de changement.

Yttrium. — Y = 88,9. Moyenne des meilleures déterminations.

Zinc. — Zn = 65,38. RICHARDS et ROGERS trouvent Zn = 65,376 [*Proc. Amer. Acad.*, **31**, 158 (1895)]; BAXTER et GROSE trouvent Zn = 65,389 [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 868 (1916)]; BAXTER et HODGES trouvent Zn = 65,381 [*Journ. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 1242 (1921)].

F. W. ASTON.
Gregory P. BAXTER.
Bohuslav BRAUNER.
A. DEBIERNE.
A. LEDUC.
T. W. RICHARDS.
Frederick SODDY.
G. URBAIN.

TABLE INTERNATIONALE
DES POIDS ATOMIQUES DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES 1925.

	Symbole.	N° atomique.	Poids atomique.		Symbole.	N° atomique.	Poids atomique.
Argent	Ag	47	107,88	Azote	N	7	14,008
Aluminium	Al	13	26,97	Sodium	Na	11	22,997
Argon	A (Ar)	18	39,91	Colombium	Cb	41	93,1
Arsenic	As	33	74,96	Niobium	Nb		
Or	Au	79	197,2	Néodyme	Nd	60	144,27
Bore	B	5	10,82	Néon	Ne	10	20,2
Baryum	Ba	56	137,37	Nickel	Ni	28	58,69
Beryllium	Be	4	9,02	Oxygène	O	8	16,000
Glucinium	Gl			Osmium	Os	76	190,8
Bismuth	Bi	83	209,00	Phosphore	P	15	31,027
Brome	Br	35	79,916	Plomb	Pb	82	207,20
Carbone	C	6	12,000	Palladium	Pd	46	106,7
Calcium	Ca	20	40,07	Praséodyme	Pr	59	140,92
Cadmium	Cd	48	112,41	Platine	Pt	78	195,23
Cérium	Ce	58	140,25	Radium	Ra	88	225,95
Chlore	Cl	17	35,457	Rubidium	Rb	37	85,44
Cobalt	Co	27	58,94	Rhodium	Rh	45	102,91
Chrome	Cr	24	52,01	Radon	Rn	86	222,
Cœsium	Cs	55	132,81	Ruthénium	Ru	44	101,7
Cuivre	Cu	29	63,57	Soufre	S	16	32,064
Dysprosium	Dy	66	162,52	Antimoine	Sb	51	121,77
Erbium	Er	68	167,7	Scandium	Sc	21	45,10
Europium	Eu	63	152,0	Sélénium	Se	34	79,2
Fluor	F	9	19,00	Silicium	Si	14	28,06
Fer	Fe	26	55,84	Samarium	Sm	62	150,43
Gallium	Ga	31	69,72	Etain	Sn	50	118,70
Gadolinium	Gd	64	157,26	Strontium	Sr	38	87,63
Germanium	Ge	32	72,60	Tantale	Ta	73	181,5
Hydrogène	H	1	1,008	Terbium	Tb	65	159,2
Hélium	He	2	4,00	Tellure	Te	52	127,5
Mercure	Hg	80	200,61	Thorium	Th	90	232,15
Holmium	Ho	67	163,4	Titane	Ti	22	48,1
Iode	I (J)	53	126,932	Thallium	Tl	81	204,39
Indium	In	49	114,8	Thulium	Tm	69	169,4
Iridium	Ir	77	193,1	Uranium	U	92	238,17
Potassium	K	19	39,096	Vanadium	V	23	50,96
Krypton	Kr	36	82,9	Tungstène	W	76	184,0
Lanthane	La	57	138,90	Wolfram			
Lithium	Li	3	6,94	Xenon	Xe	54	130,2
Lutécium	Lu	71	175,0	Yttrium	Y	39	88,9
Magnésium	Mg	12	24,32	Ytterbium	Yb	70	173,6
Manganèse	Mn	25	54,93	Zinc	Zn	30	65,38
Molybdène	Mo	42	96,0	Zirconium	Zr	40	91.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1924

PRESENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. BLAISE, MEUNIER, LANDRIEU,

DELÉPINE, *rapporteur*,

du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Notre budget, poursuivant son ascension, porte cette année sur un total de 358.959 fr. 64, dépassant de plus de 46.000 francs celui de l'année dernière, qui avait été lui-même de 50.000 francs plus élevé que celui de 1922.

L'an dernier, un excédent de dépenses de 19.958 fr. 50, ne nous avait pas effrayés outre mesure; nous comptions sur des recettes nouvelles dues à l'augmentation de nos cotisations et de nos abonnements, espérant bien qu'elles nous apporteraient un excédent favorable. En vérité, nous avons réalisé largement les prévisions de notre budget pour ce compartiment de nos recettes, mais les dépenses de notre *Bulletin* les ont devancées, et de beaucoup, de sorte que nous sommes en présence, pour cette seule année 1924, d'un excédent de dépenses de 38.232 fr. 15, lequel joint aux 19.958 fr. 50 de l'an dernier, forme un déficit de 58.190 fr. 65. Et encore, pour nous restreindre aux chiffres de 38.232 fr. 15, avons-nous dû renoncer à mettre en réserve pour les tables décennales, toute autre somme que les 22.000 francs qui nous ont été attribués par la caisse des Recherches Scientifiques. Nous renouvelons ici l'appel que nous lancions l'an dernier à nos sociétaires et abonnés : qu'ils assurent sans retard la légère compensation que nous leur demandons pour nos tables, en adressant le plus tôt possible le montant de leur souscription; moins de 180 ont jusqu'ici répondu à nos préoccupations. Il leur sera facile, s'ils veulent bien jeter un coup d'œil sur nos comptes, de juger du sacrifice énorme que représentent ces tables; celles de 1907-1916 coûteront près de 100.000 francs et nous n'avons encore reçu que 17.258 fr. 10 de nos souscripteurs.

Néanmoins, nous préparons les tables suivantes, celles de 1917-1926, car les tables décennales constituent un élément de documentation de premier ordre, nécessaire à la réputation de notre *Bulletin*, nécessaire à la vie chimique du pays. Les milieux scien-

tifiques élevés le pensent si bien, que le Conseil de la Caisse des Recherches Scientifiques n'a pas hésité à nous accorder pour leur édition, des sommes importantes.

Nous nous demandons avec inquiétude ce que deviendrait notre *Bulletin* si nous n'avions pas aussi ces secours exceptionnels que la Confédération des Sociétés scientifiques, justement éclairée sur nos besoins, a bien voulu nous attribuer sur les fonds alloués par le Parlement et qui se montent à 107.000 francs. Nous pouvons, sans fausse modestie, affirmer que l'importance et la haute tenue du *Bulletin* répondent largement à cette bienveillance.

Voici les différents articles de nos recettes et de nos dépenses :

Recettes. — Elles forment un total de 320.727 fr. 49; on peut les subdiviser de la façon suivante :

1° Droits d'entrée et cotisations : 94.685 francs en augmentation de 35.140 francs sur 1923. Cette augmentation provient de ce que nos nouveaux statuts, portant la cotisation à 90 francs par an, sont entrés en vigueur; nous avons eu la satisfaction de conserver la plupart de nos anciens sociétaires et d'en acquérir de nouveaux.

2° Compte dit du *Bulletin* (Masson) : 61.515 fr. 51 au lieu de 46.097 fr. 90 en 1923, soit 15.417 fr. 61 de plus. Dans ce compartiment nous constatons une plus-value de 18.795 fr. 50 pour les abonnements, une diminution de 3.282 fr. 89 sur les ventes d'années et numéros divers, et une autre de 95 francs sur les annonces.

3° Intérêts et revenus disponibles : 20.225 fr. 42, en baisse de 1.389 fr. 28, ce qui s'explique par un déchet sur les intérêts des bons de la Défense nationale, puisque notre argent a dû servir pour nos règlements sans pouvoir être placé pendant longtemps. Enfin, les impôts nouveaux ont amputé de plus de 400 francs nos intérêts d'obligations.

4° Revenus des dons et legs à affectations spéciales : 7.915 francs.

5° Subventions de la Confédération, de la Caisse des Recherches Scientifiques et du Ministère des affaires étrangères : 129.000 francs, soit 18.000 francs de moins que l'an dernier.

6° Recettes extraordinaires. Elles forment, en 1924, un très faible total, soit 3.936 fr. 56 au lieu de 9.738 fr. 50. Nous nous plaisons, cependant, à y signaler un don de 500 francs de M. G. Tanret, en faveur de nos tables décennales, ce dont nous le remercions bien vivement.

Dépenses. — Nos dépenses forment deux chapitres principaux.

1° L'administration de la Société a coûté 22.158 fr. 43 au lieu de 15.243 fr. 50; toutes ces dépenses sont justifiées et incompressibles, comme on peut s'en rendre compte par leur détail.

2° Le compte *Bulletin* s'est accru dans des proportions considérables, étant passé de 250.914 fr. 45 à 303.089 fr. 56, soit 52.175 fr. 11 de plus que l'année précédente. Cette différence n'étonnera certai-

nement pas ceux qui ont suivi le développement des efforts de notre publication.

Réserves. — Notre compte de réserves a subi d'importantes modifications. Nous avons réalisé la transformation en valeurs de portefeuille des sommes provenant du rachat des cotisations, ainsi que de celles à employer provenant du fonds Friedel. De leur côté, les 20 obligations P. L. M. affectées aux Tables décennales ont été vendues et leur montant affecté au compte desdites tables.

Contrairement aux espérances formulées l'an dernier, non seulement nous n'avons pas pu amortir l'excédent des dépenses de 1923, mais encore nous avons dû y ajouter près du double. Il ne nous reste ainsi en espèces disponibles qu'une somme de 71.833 fr. 92, fort inférieure à celles qui sont retenues d'avance pour la publication de nos tables et diverses affectations spéciales.

Budget prévisionnel. — Nous avons modifié le côté dépense d'après les enseignements de l'année écoulée et conformément aux dispositions votées par le Conseil pour l'organisation plus complète de notre administration et de notre rédaction, de sorte que nous prévoyons 58.866 fr. 65 de dépenses autres que celles du *Bulletin*, au lieu de 43.876 fr. 65 l'an dernier.

D'un autre côté nous avons prévu 280.000 francs de recettes, au lieu de 249.000 francs, de sorte que nous pouvons escompter 221.000 francs pour la publication de notre *Bulletin* au lieu de 205.000 francs, l'an dernier. Rappelons que la dépense, en 1924, a été de 303.089 fr. 56, dont il faut défalquer toutefois 17.917 fr. 06 correspondant à des sommes figurant déjà en dépense au budget prévisionnel, soit 285.000 francs en gros. La situation financière de notre Société est donc précaire et le Conseil doit aviser sérieusement à des mesures nouvelles; il espère aussi que des dons viendront à la Société de la part de tous ceux qui s'intéressent à la Science chimique.

Portefeuille. — En raison des achats statutaires, le portefeuille s'est accru de (fonds Friedel) 248 fr. de rente française 4 0/0 1917 et de 98 obligations chemin de fer P. L. M. 3 0/0 anciennes. A titre de mémoire, ajoutons que le placement des fonds du legs Ancel a été provisoirement effectué en bons de la Défense nationale, en attendant que ce legs atteigne 10.000 francs; il sera alors transformé en rente.

Nous vous prions de bien vouloir ratifier ces comptes et d'adresser à M. Detœuf, notre trésorier, nos remerciements les plus chaleureux.

M. Delépine.

COMPTES DE L'EXERCICE 1924

Recettes ordinaires.

		fr. c.
Cotisations 1924 et droits d'entrée		94 685 »
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts des obligations	26 453 81	
Intérêts sur Bons de la Défense nationale	1 125 »	
Intérêts sur compte courant	561 61	
		28 140 42
Recettes diverses		3 450 »
Compte du Bulletin :		
Annonces	3 235 »	
Abonnements	52 063 40	
Ventes d'années et numéros divers	6 217 11	
Subvention pour extraits supplémentaires	99 000 »	
Subvention Caisse des Recherches scientifiques (table décennale)	22 000 »	
Subvention Ministère Affaires étrangères	8 000 »	
		190 515 51

Recettes extraordinaires.

Rachat de cotisations	2 880 »	
Don de M. Tanret (pour table décennale)	500 »	
Bénéfices sur remploi des titres sortis aux tirages	556 56	
		3 936 56
		320 727 49
Excédent des dépenses sur les recettes en 1924		38 232 15
		358 959 64

DÉPENSES

Indemnité du Secrétaire général	1 500 »	
Appointements de l'Agent	4 000 »	
— **du Bibliothécaire**	1 000 »	
Loyer	2 777 »	
Contributions et assurances	368 85	
Service de la salle	361 »	
Conférences	1 570 »	
Réunion annuelle	980 »	
Cinquantenaire de la Stéréochimie	1 575 »	
Gratifications diverses	1 060 »	
Frais de recouvrement, de correspondance, etc	2 379 43	
Impressions diverses, circulaires, papeterie	931 50	
Cotisation Fédération nationale de Chimie	312 50	
Remboursement des jetons de présence ...	435 »	
Droits de garde des titres	351 55	
Propagande (envois *Bulletin* à l'Étranger).	768 »	
Frais divers	858 60	
Achat d'années diverses du *Bulletin*	930 »	fr. c.
		22 158 43
Réserves pour prix Adrian	2 000 »	
— — Schutzenberger	166 65	
— — Leblanc	250 »	
— — Fonds Friedel :		
à distribuer	5 323 50	
à remployer	591 50	
— provenant rachat des cotisations ..	2 880 »	
		11 211 65
A reporter		33 370 08

			fr. c.
Report			33 370 08

Compte du Bulletin ·

Impression du *Bulletin* (facture Dupont) ..		182 205 »	
(Dont 94 919 fr. 35 pour documentation et 21 281 fr. 85 pour table annuelle.)			
Facture papeteries de Clairefontaine		37 112 80	
(Dont 21 464 fr. pour documentation et 4 620 fr. pour table annuelle.)			
Frais d'expédition des Bulletins :			
Facture Dupont	13 956 80		
— Masson	6 665 96		
		20 622 76	
Abonnements aux périodiques...........		7 917 05	
Honoraires des Rédacteurs :			
Rédacteur en chef........	10 000 »		
Bulletin (documentation).	37 273 95		
Table annuelle	7 958 »		
		55 231 95	
Réserve pour tables décennales		22 000 »	
Réserve Tanret pour tables décennales....		500 »	
			325 589 56
			358 959 64

RÉSERVES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1923.	1924.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1924.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1924
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables décennales 1907-1916	65 761 50	22 898 10	22 320 50	66 339 10
Tables décennales 1917-1926	20 400 »	22 000 »	»	42 400 »
Prix Schutzenberger	166 65	166 65	»	333 30
— Nicolas Leblanc	500 »	250 »	500 »	250 »
— Adrian	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
Pour fonds Friedel :				
à distribuer	9 200 02	5 323 50	»	14 523 52
à remployer	3 510 »	591 50	3 441 70	659 80
Rachat des cotisations.	26 000 »	2 880 »	25 257 15	3 622 85
Provenant du legs Ancel.	8 946 »	»	8 550 »	396 »
	135 984 17	56 109 75	62 069 35	130 024 57
Excédent de dépenses 1923			19 958 50	
— — 1924			38 232 15	
				58 190 65
Montant des réserves au 31 décembre 1924				71 833 92

Cette somme est en dépôt au COMPTOIR NATIONAL D'ESCOMPTE.

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1925

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	100 000	»
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations	27 000	»
Abonnements Masson	50 000	»
Annonces	3 000	»
Subvention pour extraits supplémentaires	100 000	»
Total des recettes	280 000	»

Dépenses.

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	3 000	»
Appointements du Rédacteur en chef	10 000	»
Secrétariat de la rédaction	6 000	»
Appointements de l'Agent	6 000	»
— du Bibliothécaire	1 000	»
Loyer	3 000	»
Service de la salle	360	»
Contributions et assurances	800	»
Conférences	2 000	»
Gratifications diverses	1 000	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc	2 500	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	3 000	»
Abonnements aux journaux	9 000	»
Droits de garde	400	»
Reliure	2 000	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	350	»
Prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
— Adrian	2 000	»
Réserve pour fonds Friedel	6 000	»
Total des dépenses	58 826	65
Laissant disponible pour la publication du *Bulletin* et de ses Tables	221 000	»

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 FÉVRIER 1925.

Présidence de M. CH. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. TOUHUN, ingénieur-chimiste, I. C. N, licencié ès sciences, à Nancy.

M. C. J. BROCKMANN, assistant professeur de chimie, Université de Géorgie, 336 Hill Street à Atheus, Georgia, U. S. A.

M. CHERAMY, pharmacien des hôpitaux de Paris, 151, rue de Sèvres, à Paris, 15e.

M. le docteur NAMETKINE, professeur à la 2e Université de Moscou, Dewitchie Pole, à Moscou.

M. le professeur N. WOROSHTZOW, institut polytechnique de Ivanovo-Vosnieseusk (Russie).

M Henri de GRAEF, assistant à l'Université de Bruxelles, 100, Vieille-Chaussée, à Anvers (Belgique).

M. DESBOURDES, à Neuil par Saint-Épain (Indre-et-Loire).

M. le professeur Al. FAVORSKY, laboratoire chimique de l'Université de Leningrad (Russie).

M. John A. KILLIAN, professor of Biochemistry, New-York, post-graduate medical School and Hospitai, 303 E, 20 th Street, à New-York City.

M. RÉGNIER, pharmacien des hôpitaux, 1, rue Chardon-Lagache, à Paris.

M. Maurice GOUDAL, 20, rue du Colonel-Moll, à Paris.

M. Pierre JACQUIER, ingénieur-chimiste I. C. P., 26, rue Louis-Morand, à Paris.

Mlle Germaine BENOIT, ingénieur-chimiste I. C. P., 29, rue Delambre, à Paris, 14e.

M. André TABART, 55, rue Denis-Gogue, à Clamart.

Mlle Mildred V COX. B. A. Ph. D. Laboratoire de Chimie générale, Institut chimique à Lyon.

Le DIRECTEUR du Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Poitiers.

M. Marc PETIT, ingénieur-chimiste, 15, place des Carmes, à Limoges.

M. Pierre PAULIN, pharmacien, professeur suppléant à l'École de Médecine, à Tours.

L'Institut Chimique de Nancy.

La Société Alsacienne de produits chimiques, 119, rue de la Mertzeau, à Mulhouse.

La Société Industrielle des Matières plastiques, 67, boulevard Haussmann, à Paris.

M. Durand, rue Jules-Ferry, à Tassin-la-Demi-Lune (Rhône).

M. Toussaint, 100, avenue Jean-Jaurès, à Saint-Fous (Rhône).

M. Allan Winter Rowe, professor of Chemistry Boston University School of Medicine, à Boston.

M. Juan Favelukes, chimiste du Département national d'Hygiène de la République argentine, à Buenos-Aires.

M. le Dr Pedro Mazzocco, chimiste de l'Institut de Physiologie et du Département national d'Hygiène de la République argentine, à Buenos-Aires.

M. Eugène Ludvig, professeur à l'Université de Bucarest.

M. Angelescu, assistant à l'Université de Bucarest.

Mlle Hélène Spirescu, assistante à l'Université de Bucarest.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. Maurice Lombard, préparateur à la Faculté des Sciences, 13, rue Cernowitz, à Paris, 13e, présenté par MM. Guichard et Auger.

M. Floride Nepveux, Dr en pharmacie, chef de laboratoire à la Faculté de Médecine, 14, place Denfert-Rochereau, à Paris, 14e, présenté par MM. Thépénier et Bridel.

M. Reynold C. Fuson, Ph. D. University of Minnesota, 3 Shepard Street, Cambridge 38, Massachusetts, U. S. A., présenté par MM. Ch. Moureu et Blatt.

M. Jean Baudrenghien, chef des travaux au laboratoire de Chimie générale de l'Université de Gand, présenté par MM. Swarts et Ch. Moureu.

M. Johan Hendrik van der Meulen, fabricant-chimiste, Nieuwe Kade, 16, à Arnhem (Hollande), présenté par MM. G. Bertrand et G. Dupont.

M. Zlotesco, directeur du laboratoire central de chimie du Ministère de la Santé, à Bucarest, présenté par MM. Ch. Moureu et Béhal.

M. le professeur D. Butescu, Str. Muzelov, 26, à Bucarest, pré-présenté par MM. Minovici et Jonescu.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Recherches sur les transformations et la nature de l'iode des laminaria flexicaulis, par M. P. Freundler et Mlles Y. Ménager, Y. Laurent et J. Lelièvre.

Les actualités de Chimie contemporaine, publiées sous la direction de A. Haller.

Les sucres du sang ; leurs dosages par la méthode de Bang, de A. Thépénier.

Guide pratique pour l'analyse du sang, par B. Douris (Vigot frères, éditeurs).

Dizionario di merceologia et di chimica applicata, par Villavecchia (U. Hœpli, éditeur).

Etude dilatométrique d'oxydes ferro-magnétiques.

MM. G. Chaudron et H. Forestier rappellent le caractère de la transformation des corps ferro-magnétiques au point de Curie. Par des mesures dilatométriques, ils ont trouvé que ce point est 680° pour Fe^2O^3; il peut être abaissé par mise en solution solide d'alumine ou d'oxyde de chrome. Pour Fe^3O^4 il se trouve à 570°, FeO, considéré comme ferro-magnétique est mélangé de Fe et Fe^3O^4. Une note détaillée paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Sur une nouvelle bombe calorimétrique à revêtement de platine.

MM. Ch. Moureu et Ph. Landrieu exposent la suite de leurs études et de leurs essais en vue de la construction d'une nouvelle bombe calorimétrique Cette nouvelle bombe était destinée à remplacer la bombe calorimétrique de Berthelot, détruite par un accident survenu au Collège de France en décembre 1918.

Ils donnent la description et les constantes du nouvel appareil qui portera le nom de bombe calorimétrique Moureu.

Sa caractéristique principale est la petite quantité de platine employée. Bien que toute la surface intérieure du corps et du couvercle soit entièrement recouverte de platine il n'a été employé que 128 grammes de ce métal précieux.

Un mémoire détaillé sur la question paraîtra prochainement au *Bulletin*.

La chimie du Polonium.

M. J. Escher-Desrivières expose ce qui suit :

Au cours d'une étude sur l'entraînement du polonium dans une solution par un précipité constitué à l'intérieur de cette solution, j'ai constaté que la répartition des atomes actifs dans un système hétérogène entre les phases du système, correspondait à un état d'équilibre radio-actif s'établissant avec une certaine lenteur.

Ce fait n'est pas contradictoire avec l'ensemble de nos connaissances sur l'adsorption, car dans le cas envisagé, la quantité de substance active adsorbée est très petite (de l'ordre de 10^{-8} mgr.) par rapport à la masse de l'adsorbant.

Dans un système donné, le rapport fixé $\frac{Xn}{Xd}$ de la quantité de polonium précipité à la quantité de polonium dissous, indépendant de la quantité Xn et Xd (polonium total), caractérise l'entraînement du polonium.

Toutefois, au moment où la phase solide d'un système donné se constitue, j'ai constaté qu'une grande quantité de polonium était toujours entraînée. Si la solution est peu acide ou ammoniacale, la quantité de polonium qui se fixe sur le précipité augmente avec le temps. Si la solution est acide, dans certains cas, une partie du polonium repasse en solution. En fin de compte un état d'équilibre s'établit toujours.

J'ai étudié de plus la répartition du polonium entre une solution

et la paroi des récipients qui la contient. On avait constaté depuis longtemps qu'en solution NH^3 ou quasi neutre, le polonium tendait à se déposer partiellement sur la paroi des vases.

J'ai trouvé que la répartition du polonium dans ces systèmes correspondait à un état d'équilibre. Mais dans le cas des solutions NH^3 cet équilibre est irréversible; dans le cas des solutions quasi neutres (1/100 N.HCl ou 1/100 N.NaOH) il est irréversible. Le rapport de fixation du polonium en solution NH^3 est indépendant de la concentration en ions OH du liquide. Dans le 2e cas il varie très rapidement avec cette concentration (ions H ou OH) pour tendre vers zéro. Les solutions dites stables (acides et nettement sodiques) apparaissent comme des types-limites de certaines solutions peu stables.

SÉANCE DU VENDREDI 13 MARS 1925.

Présidence de M. CH. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Maurice LOMBARD, Floride NEPVEUX, Reynold C. FUSON, Jean BAUDRENGHIEN, Johann Hendrik VAN DER MEULEN, ZLOTESCO et D. BUTESCU.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Marcel MALMY, chef de Laboratoire à la pharmacie centrale des Hôpitaux, préparateur à la Faculté de pharmacie, 47, quai des Tournelles, à Paris (5e), présenté par MM. L. GRIMBERT et E. LUCE.

MM. SACK, WEIMANN, L. FROSSARD, DÉJARDIN, SCHWARTZ, LANDER, NOEL, JOURDE, CAILLAS, AGRON, HAINAULT, DUPUY, DERRUDER, MAURON, DURR, STROHL, NIEDERHAUSER, LECLERC, VROUBLEVSKY, PASCAUD, GRANJEAN, BOURCART, RENON, KŒNIG, STRUPLER, HERPIN, Marcel FURY, SEMARD, FALCONNIER, SAAS, BOHN, LE BRETON, GILLET, LOISELLIER, BRÉCHIGNAC, COINDARD, DIETSCH, HUMBERT, SCHWOERER, HARTMANN, BOUVIER, MESSIN, AULAS, FAIVRE, DEVIGNE, René FURY, ingénieurs-chimistes aux Etablissements Kuhlmann,

présentés par MM. J. FROSSARD et E. FOURNEAU.

M. Joseph BUTTERLIN, directeur général de la Société alsacienne de produits chimiques, 63, boulevard Haussmann, à Paris,
M. Ernest STOCKER, docteur ès sciences, Ecole supérieure de chimie, Mulhouse,

présentés par MM. E WILD. et M. BATTEGAY.

M. FROMAGEOT, assistant au Laboratoire de physiologie du Collège de France, présenté par MM. A. MAYER et R. MARQUIS.

M. W. M. TOLSTOPJATOFF, chimiste diplômé, laboratoire chimique de l'Université de Léningrad,

M. D. W. TITSCHENKO, chimiste diplômé, laboratoire chimique de l'Université de Léningrad,

présentés par M. AL. FAVORSKY et Mme V. DANILOFF.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Recherches sur la dissolution saline, thèse de doctorat ès sciences physiques de P. Mondain-Monval.

Épuisement et lavage méthodique des liquides organiques, de B. de Viviès.

Un pli cacheté a été déposé par M. P. CARRÉ, à la date du 13 mars 1925.

M. le Président informe la Société que le tome III des Conférences, comprenant les conférences faites en 1923, est paru.

M. CH. MOUREU offre à la Société la huitième édition de ses « Notions fondamentales de Chimie Organique », entièrement revue et mise à jour.

MM. GRIGNARD et ESCOURROU ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 326, déposé le 23 octobre 1922, ce pli est ouvert en séance. Il contient un mémoire intitulé : « Sur le rhodinol synthétique ». Les auteurs exposent qu'ayant hydrogéné du géraniol ($Eb_{12} = 114\text{-}115°$; $n_D^{11} = 1.47628$) en sol. éthérée par du noir de Pt ils ont obtenu un rhodinol (I) ($Eb_{12} = 107\text{-}108°$, $d_{14} = 0.8513$;

(I) $(CH^3)^2C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$

$n_D^{12} = 1,45147$) dont ils démontrent la constitution β par oxydation à l'ozone qui fournit abondamment de l'acétone, avec une trace seulement de CH^2O. Or cette constitution appartient au rhodinol naturel (Barbier et Bouveault) dont Bouveault et Gourmand ont réalisé synthétiquement la forme racémique; mais les constantes du produit obtenu par les auteurs diffèrent de celles du rhodinol de Bouveault et Gourmand et se rapprochent beaucoup de celle du citronellol. L'ozonisation de ce dernier a fourni à la fois de l'acétone et CH^2O, ce qui montre qu'il contient à la fois les formes α et β. Le produit obtenu par les auteurs par hydrogénation du géraniol serait la forme β racémique. Les auteurs se proposent de reprendre l'étude du rhodinol naturel. Le contenu de ce pli cacheté sera publié intégralement au *Bulletin*.

Nouveau dispositif calorimétrique.

M. PH. LANDRIEU présente un appareil calorimétrique destiné principalement à la détermination des chaleurs de combustion, au moyen de la bombe calorimétrique.

Dans cet appareil le calorimètre est complètement clos et entouré de toutes parts d'une enceinte à température connue, fixe ou variable suivant les besoins.

Avec ce calorimètre, les corrections de refroidissement (sources d'imprécision dans la détermination des chaleurs de combustion) peuvent être, suivant les cas, ou calculées avec certitude, ou supprimées.

Une description plus complète de cet appareil sera donnée dans un mémoire qui paraîtra prochainement.

Formation de bioxyde de manganèse colloïdal dans la réduction du permanganate par l'acide arsénieux. Influence de son pouvoir adsorbant sur le terme de la réaction.

M. Max Geloso expose ce qui suit :

La réduction de MnO^4H par As^2O^3 ne conduit pas à un oxyde connu du manganèse. Le terme obtenu ne peut être considéré comme un oxyde défini, puisqu'il varie de façon continue avec les conditions de la réduction.

L'augmentation d'acidité a pour effet de diminuer la proportion d'oxygène que renferme le composé. Celui-ci tend alors vers Mn^2O^3.

La nature et la proportion des sels solubles en présence au moment de la réduction fait varier le degré oxydimétrique.

Il y a là une analogie frappante avec les phénomènes observés sur les précipités de MnO^2. On a tout lieu de croire que l'oxyde obtenu ne se trouve pas à l'état de solution mais sous une phase analogue à l'état solide, quoique beaucoup plus dispersée pour expliquer son activité plus grande que celle des précipités de MnO^2.

La liqueur obtenue par réduction présente d'ailleurs tous les caractères des solutions colloïdales. En particulier elle diffuse la lumière et cette lumière diffusée est polarisée.

Il en résulte que loin d'aboutir à un composé défini ou à un mélange d'oxydes, on obtient du bioxyde de manganèse colloïdal et par conséquent impur dont le degré d'oxydation peut varier par suite de phénomènes secondaires d'adsorption.

Sur la loi de dissolution.

M. P. Mondain-Monval expose ses études expérimentales sur la loi de dissolution. Il rappelle que la formule classique :

$$500\,L\,\frac{dT}{T^2}+i\,\frac{dC}{C}=0$$

qui exprime la relation entre l'accroissement de solubilité avec la température et la chaleur « limite » L de dissolution, vérifiée très brillamment au point de vue qualitatif pour tous les sels, peu et très solubles, ne l'a été quantitativement que pour les sels très peu solubles auxquels on croyait devoir la limiter. L'auteur a travaillé sur deux sels extrêmement solubles : les nitrates de sodium et d'ammonium. Il détermine, au calorimètre, la chaleur de dissolution L par deux méthodes. Il calcule ensuite cette même quantité au moyen de la formule ci-dessus. Le rapport $\frac{dC}{dT}$ lui est fourni par

ses mesures de solubilité au voisinage de la température ordinaire et le *i* de la formule par des déterminations de tensions de vapeur des solutions. Il compare enfin les valeurs de L expérimentales au résultat du calcul.

L'écart entre ces deux quantités, trouvée et calculée, pour le nitrate de sodium comme pour le nitrate d'ammonium n'atteint pas 2 0/0. La loi de dissolution est donc exactement vérifiée pour des solutions aqueuses de sels très solubles.

Un mémoire détaillé sur la question paraît actuellement aux *Annales de Chimie*.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 19 FÉVRIER 1925.

Électrolyse d'une solution colloïdale d'hémicellulose.

M. Lenoble communique les résultats de ses essais sur l'électrolyse d'une solution colloïdale d'hémicellulose dans la soude caustique. Ces solutions sont de couleur ambrée, D = 1,220, elles contiennent, par litre : 20 gr. de cellulose et 214 gr. de NaOH. Elles proviennent des fabriques de viscose, où elles ne seraient utilisables qu'à la condition d'être dépouillées de leur cellulose.

Par l'électrolyse, elles fournissent 4 fois plus d'H que d'O, en vol. Lorsqu'on poursuit l'opération, le rapport des vol. diminue et tend vers la valeur : 2. En opérant avec une cuve munie d'une cloison poreuse, on obtient, à l'anode, d'abondants cristaux de $CO^3Na^2 + 10H^2O$; enfin, le gaz produit, à la cathode, est constitué par de l'H pur, sans traces d'hydrocarbures, comme le prouvent les résultats d'un essai eudiométrique.

Il est donc vraisemblable, que dans les conditions réalisées, l'hémicellulose s'est transformée en $6CO^2 + 5H^2O$.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 20 FÉVRIER 1925.

Présidence de M. Grignard, *président.*

Sur le chlorure de pyrosulfuryle.

MM. Grignard et Muret ont étudié l'action de la chaleur et de l'eau en quantité limitée sur le chlorure de pyrosulfuryle pur.

Ce corps avait déjà été préparé antérieurement par M. Grignard en collaboration avec M. Ed. Urbain (*C. R.*, 1919, t. **169**, p. 17

par action de SO^4H^2 sur un excès de CCl^4 en présence de terre d'infusoire comme catalyseur.

Les auteurs ont préparé le chlorure de pyrosulfuryle par action de SO^3HCl sur un grand excès de CCl^4 en présence de terre d'infusoire à raison de 2 0/0 environ.

$$2SO^3HCl + CCl^4 = S^2O^5Cl^2 + COCl^2$$

Le chlorure de pyrosulfuryle ainsi obtenu est un liquide bouillant à 57° sous 30 mm. de Hg et 52° sous 15 mm.

Si on essaie de préparer le chlorure de pyrosulfuryle par action des chlorures de phosphore sur l'acide pyrosulfurique, les rendements obtenus sont faibles : avec PCl^5, rendement nul, avec PCl^3 le rendement est de 10 0/0 eu un produit renfermant 1,5 à 2 0/0 de composés phosphorés. Sous l'action de la chaleur le chlorure de pyrosulfuryle subit soit une dissocialion, soit une décomposition comme le montre l'étude des densités de vapeur à différentes températures. En effet, les auteurs ont trouvé pour densité :

A la température	d'ébullition	de l'aniline (183°)	5,8
—	—	du nitrotoluène (220°)	4,6
—	—	de la diphénylamine (310°)	3,1
—	—	du mercure (357°)	2,6

Ces valeurs concordent avec celles indiquées par Koechlin et Heumann (*D. ch. G.*, t. **16**, 1re part., p. 480) ; elles se rapprochent de la valeur de la densité limite 2,47 correspondant à la décomposition de la molécule en 3 molécules (SO^3, SO^2, Cl^2).

En faisant passer les vapeurs de chlorure de pyrosulfuryle dans un tube chauffé vers 300° et en refroidissant brusquement à la sortie les produits formés, les auteurs ont pu isoler et caractériser SO^3, SO^2 et Cl.

Ils pensent que la décomposition se fait en deux phases :

d'abord $$S^2O^5Cl^2 = SO^3 + SO^2Cl^2$$

puis $$SO^2Cl^2 = SO^2 + Cl^2$$

Des mesures de densité de vapeur à volume constant, actuellement en cours d'étude, dans une atmosphère constituée par les produits de décomposition, permettront de voir s'il y a une dissociation ou une décomposition.

Le chlorure de pyrosulfuryle se mélange difficilement à l'eau, ce qui rend très lente sa décomposition par ce dernier corps.

Sous l'action d'une molécule d'eau, à la température ordinaire, il se forme ClOH et SO^3 probablement d'après l'équation suivante :

$$S^2O^5Cl^2 + H^2O = 2ClOH + 2SO^3$$

La réaction n'est pas totale même en présence de 1 à 3 molécules d'eau ; des essais sont en cours sur cette réaction.

Par action de KI en solution concentrée, il se produit une réaction énergique avec dégagement de chlore et mise en liberté d'iode.

Sur le cétol de l'œnanthylidène-acétone et sur la crotonyl-acétone.

Eu vue de continuer leurs recherches sur la stabilité des alcools tertiaires, MM. V. Grignard et Chambret ont été amenés à préparer l'œnanthylidène et la crotonyl-acétone.

1° En condensant l'œnanthol avec l'acétone en présence d'éther, suivant la méthode décrite par V. Grignard et M. Dubien pour la benzylidène-acétone, ils ont obtenu l'œnanthylidène-acétone avec un rendement de 70 0/0.

On peut éviter les pertes par dédoublement, en distillant dans un très bon vide. Elle bout à 101° sous 1mm,5 et elle fond à 16-17°.

Mais, en outre, si on évapore à froid, dans le vide, l'éther et l'excès d'acétone, on voit cristalliser le cétol. Cet intéressant composé, encore inconnu, fond, après deux recristallisations, à 70-72°. Dès qu'on le chauffe, il se déshydrate et il en est de même quand on essaie de le distiller même sous 2 mm.

Peu à peu, il se polymérise sans changer d'aspect. Au bout de 2 mois, il fond à 95-100° et le poids moléculaire a été trouvé de 290-295 au lieu de 172. Cette polymérisation doit tendre vers le dimère, mais sa vitesse va en diminuant rapidement;

2° La crotonyl-acétone a été préparée en partant du bromure de crotonyle obtenu par la méthode de Baudrenghien (*Bull. Soc. chim. Belg.*, 1922, p. 160) et en le faisant réagir suivant la méthode classique sur l'éther acétylacétique sodé. On obtient ainsi le crotonyl-acétylacétate d'éthyle qui bout à 109°, sous 12 mm.

Celui-ci, par ébullition de quelques heures avec de l'eau de baryte saturée, donne la crotonyl-acétone (hepténone-2.6).

Cette uouvelle cétone bout à 153-154° et son odeur rappelle la méthyl-hepténoue naturelle dout elle est proche parente.

A l'occasion de cette recherche, les auteurs ont reconnu que le bromure de crotonyle présente vis-à-vis du magnésium des propriétés analogues à celles du bromure d'allyle et qui s'expliquent par l'analogie de constitution. Par action sur Mg au sein de l'éther anhydre, il ne donne pas de magnésien, en quantité notable, mais du dicrotonyie. Mais il peut réagir en présence de Mg sur une cétone (les auteurs n'ont encore essayé que l'acétophénone suivant la méthode de Ph. Barbier).

Au sujet des phénomènes de fluorescence préseutés par certains produits chimiques sous l'influence des radiations ultraviolettes, sur lesquels MM. Bayle, Fabre et George ont apporté des données intéressantes et précises, ainsi que MM. Pech, Derrien et Turchini, A. Policard, Bretin et Leulier, M. A. Morel expose succinctement les résultats préliminaires des recherches entreprises en ce moment par MM. L. Hugounenq, A. Policard et lui-même sur les matières protéiques, les aminoacides et corps voisins, ainsi que par M. M. Chambon et lui-même sur divers médicaments: résultats obtenus jusqu'ici avec l'appareillage du Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine, décrit par M. A. Policard dans sa communication à l'Académie des Sciences du 1.12.1921 (écrans spectrogra-

phiés par M. Nogier) qui montrent que l'interprétation de ces phénomènes peut varier d'un cas à l'autre.

C'est ainsi qu'une simple recristallisation dans l'eau (dissolution dans l'eau distillée froide, puis évaporation dans le vide à la température du laboratoire prolongée jusqu'à dessiccation complète) a suffi pour faire disparaître la fluorescence d'un échantillon de novocaïne, sans amener de changement appréciable du point de fusion (156°) et aussi qu'une triple cristallisation dans l'eau bouillante d'un échantillon de dial a fait disparaître la fluorescence, du reste plus légère que la précédente, sans modifier le point de fusion (171°). Par contre, si une triple recristallisation dans l'eau bouillante d'un échantillon de biuret très fluorescent et même phosphorescent a fait disparaître la luminescence, elle a amené une notable élévation du point de fusion, qui a atteint 198°.

Ces faits semblent importants à signaler, parce que dans les phénomènes de luminescence, de nombreux facteurs peuvent entrer en jeu : la constitution chimique certainement, mais aussi l'état physique de la matière, ses caractères cristallographiques, s'il y a lieu, et la présence possible de substances accessoires, décelables seulement à une analyse très délicate et dont la présence pourrait peut-être dans quelques cas être rattachée soit à des reliquats des divers produits et dissolvants entrant en jeu dans la préparation des corps examinés, soit à de minimes décompositions partielles.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 28 FÉVRIER 1925.

Présidence de M. GUNTZ, *président*

M. ROUYER poursuit l'étude de la formation des sels doubles en solution aqueuse par la méthode des variations continues appliquée aux phénomènes ébullioscopiques.

Il complète les résultats déjà obtenus pour les sels de cadmium (Bourion et Rouyer, *Bull. Soc. chim.*, t. **35**, p. 28) en signalant les sels doubles formés par le $CdCl^2$ avec les chlorures alcalino-terreux du type 1 : 1 et par le $CdBr^2$ avec KBr (type 1 : 2) et $MgBr^2$ (type 1 : 1). Le $HgCl^2$, déjà étudié dans ses combinaisons avec les chlorures alcalins (Bourion et Rouyer, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 526) donne avec les chlorures alcalino-terreux les sels doubles $HgCl^2$, MCl^2 (M = Ca.Sr.Ba).

Enfin l'étude des sulfates doubles ammoniacaux de la série magnésienne confirme l'existence, en solution, des sels SO^4X, SO^4Am^2 avec les écarts ébullioscopiques maxima suivants :

(Concentration : 2,5 M.)

Ni.....	0°177	Cu....	0°180	Mg...	0°180	Zn....	0°212
Mn....	0,241	Fe.....	0,250	Co...	0,250	Co....	0,252

MM. A. Haller et R. Cornubert font part de leurs recherches sur la constitution des diméthylcyclanones obtenues par sodation à l'amidure et méthylation subséquente, d'une part de l'α-méthylcyclohexanone, d'autre par l'α-méthylcyclopentanone.

L'étude de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur cette diméthylcyclohexanone d'alcoylation sous l'influence de l'acide chlorhydrique, leur a permis d'isoler des quantités importantes de combinaison benzylidénique normale de l'α.α-diméthylcyclohexanone (I

```
          CH2                         CH2
   CH2 /     \ CH2             CH2 /     \ CH2
   CH2 \     / C(CH3)2   CH3-CH    \     / CH-CH3
          CO                          CO
          (I)                         (II)

   CH2 ——— CH2                 CH2 ——— CH2
   CH2 \   / C(CH3)2     CH3-CH \   / CH-CH3
          CO                          CO
         (III)                       (IV)
```

à côté de petites quantités de deux isomères fondant respectivement à 119-120° (corr.) et à 193-195° (corr.), et répondant à la formule $C^{22}H^{24}O^{2}$. Ayant préparé une petite quantité de diméthylcyclohexanone symétrique (II) par la méthode de Kötz et Blendermann, ils ont fait réagir l'aldéhyde benzoïque sur cette cétone en employant l'acide chlorhydrique comme agent de condensation et ont ainsi reproduit l'isomère fondant à 193-195°, dont le point de fusion a été amélioré à 197-198° (corr.); ces deux isomères cristallisent avec une molécule de benzène qu'ils perdent avec la plus grande facilité. L'identification du corps fondant à 119-120° se poursuit actuellement.

La diméthylcyclopentanone d'alcoylation leur a donné de même, à côté de quantités abondantes de la combinaison benzylidénique normale, de très petites quantités d'un composé fondant à 129°,5 (corr.); un corps de point de fusion identique, répondant à la formule $C^{21}H^{22}O^{2}$ a été obtenu en faisant agir l'aldéhyde benzoïque sur la diméthylcyclopentanone symétrique (IV) sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Ce corps cristallise avec une demi-molécule de benzène qu'il ne perd que lentement.

Les deux diméthylcyclanones d'alcoylation sont donc des mélanges constitués en majeure partie par l'isomère dissymétrique souillé de petites quantités d'isomère symétrique.

Mais cette étude montre que ces cyclanones contenant le groupement -RCH-CO-CHR- conduisent à des corps représentant la condensation de deux molécules d'aldéhyde avec une molécule de cétone par perte d'une molécule d'eau, ce que corrobore la détermination du poids moléculaire.

Les auteurs poursuivent leurs recherches sur ces questions; ils ont pu montrer que cette réaction se produit aussi avec des benzaldéhydes substituées et aussi avec des cétones symétriques autres

que des cétones diméthylées. Ils vont chercher si cette réaction pourrait être utilisée dans des déterminations de constitution dans la série terpénique et établir la nature de ces corps inattendus.

En vue de recherches réfractométriques, M. Cornubert, disposant d'une méthode de caractérisation simultanée des α-dialcoylcyclohexanones isomères, a repris l'étude déjà engagée (*C. R.*, t. **170**, p. 1259; 1920) de certains de ces corps. Dans son état actuel, cette étude corrobore les résultats précédents.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 20 FÉVRIER 1925.

Présidence de M. E. WILD, *président.*

Sur l'oxydation électrochimique des acides arylsulfoniques; par MM. FR. FICHTER et E. STOCKER. Les auteurs ont étudié l'oxydation électrochimique des acides arylsulloniques typiques, l'acide benzènesulfonique, l'acide *o*-toluènesulfonique et l'acide benzène-*p*-disulfonique.

Ils ont d'abord décrit une méthode de séparation permettant de séparer les produits d'oxydation obtenus qui, dans les exemples examinés, sont tous solubles dans l'eau. Il s'agit d'un mélange des acides oxy- et polyoxybenzènesulfoniques, des quinones, des acides mono- et bibasiques gras et de l'acide sulfurique.

En électrolysant des solutions contenant 1 gr. mol. par litre des acides arylsulfouiques libres avec des anodes en platine ou en dioxyde de plomb avec une densité moyenne de 0^{amp},05 par cm^2 et en variant la quantité du courant entre 4 farads par mol. pour l'acide benzènesulfonique et 110 farads par mol. pour l'acide benzène-*p*-disulfonique, ils ont pu établir pour ces trois exemples les schémas suivants :

1° Oxydation électrochimique de l'acide benzènesulfonique :

SO^3H → SO^3H → SO^3H (OH) → O (O)
CH-COOH
CH-COOH
↓
Décomposition complète
SO^3H (OH, OH) → Décomposition complète

2° Oxydation électrochimique de l'acide *o*-toluènesulfonique :

SO^3H, CH^3 → SO^3H, CH^3 → SO^3H, CH^3, OH → O, CH^3, O → CH^3-C-COOH / CH-COOH → Décomposition complète

SO^3H, CH^3, OH, OH — SO^3H, COOH, OH, OH

3° Oxydation électrochimique de l'acide benzène-*p*-disulfonique :

SO^3H, SO^3H → SO^3H, SO^3H → SO^3H, OH, SO^3H → OH, OH, SO^3H → CH-COOH / CH-COOH → Décomposition complète

En se basant sur le fait que, déjà peu de temps après le passage du courant, tous les électrolytes possèdent un pouvoir oxydant vis-à-vis d'une solution d'iodure de potassium, pouvoir oxydant qui n'est pas attribuable à de l'ozone, de l'eau oxygénée, de l'acide de Caro, de l'acide persulfurique, ou de la quinone, les auteurs ont démontré la présence d'un peracide très instable.

Les auteurs supposent, dans le cas de l'acide benzènesulfonique, la formation d'un composé de la formule suivante, c.-à-d. d'un peracide : $C^6H^5SO^2$-O-OH.

Sur la migration du groupement sulfonique; par M. M. Battegay et Mlle Littolff. La migration du groupement sulfonique fixé sur des atomes de carbone de noyaux aromatiques est un phénomène bien connu.

Nous rappelons les difficultés auxquelles il a donné lieu dans la série benzénique, lors de la détermination de constitutions.

Le phénomène de la migration du groupement sulfonique joue, d'autre part, un rôle particulièrement important dans la famille des composés naphtaléniques.

L'acide β-naphtalène-sulfonique chimiquement pur, dissous dans l'acide sulfurique concentré d'une certaine température, se transforme en partie en acide α-naphtalène-sulfonique.

Inversement cet acide α peut être transformé en acide β. Il s'établit apparemment des états d'équilibre entre les deux isomères.

Les dérivés disulfoniques de la naphtaline sont d'autres exemples

qui illustrent également d'une façon remarquable la migration du groupement sulfonique.

Signalons encore le jeu de cette migration lorsqu'on chauffe certains acides α-naphtylamine-sulfoniques avec de l'acide sulfurique d'une certaine concentration.

En étudiant les sels d'aniline des acides naphtalène-monosulfoniques, nous avons été amenés à observer une migration du groupement sulfonique d'un ordre un peu différent. Pour un but spécial nous devions disposer de sels d'aniline des acides α et β naphtalène-monosulfoniques, complètement anhydres, et en les soumettant, à des températures différentes, nous constations avec quelque surprise aux environs de 190°, une abondante formation de naphtaline.

L'examen systématique de cette réaction à permis de constater qu'une partie de l'aniline se transformait simultanément en acide sulfanilique.

Le groupement sulfonique fixé sur la molécule naphtalénique abandonne par conséquent sa position initiale, pour aller se loger dans la molécule de l'aniline.

Il résulte des expériences faites jusqu'à présent que le sel de l'acide α se prête tout particulièrement à cette migration.

Nous avons obtenu les résultats suivants, en opérant, soit sur les sels tels quels, soit en présence d'un diluant, le naphtalène :

Température	Sel α	Sel β	Sel α + napht.	Sel β + napht.
	0/0	0/0	0/0	0/0
140°	1.7	1.12	0.48	0.3
160	8.35	1.9	5.1	1.3
180	15	3.14	9.14	2.2
200	19.64	4.64	13.74	2.52

En résumé, le dérivé de l'acide α-naphtalène-sulfonique permet d'obtenir jusqu'à 20 0/0 d'acide sulfanilique par rapport à la quantité de sel d'aniline mis en œuvre, alors que le dérivé β n'en donne au maximum que 4,6 0/0.

L'étude de cette réaction est continuée en l'étendant à d'autres acides sulfoniques et en remplaçant les amines par des phénols, phénol-éthers, hydrocarbures, etc.

Nous nous proposons également de varier le milieu dans lequel la réaction est exécutée.

Sur les sels de piasélénazonium; par MM. M. BATTEGAY et J. VÉCHOT. Les auteurs désignent sous ce nom des sels cyclazonium dérivés du piasélénol (1).

Les auteurs réalisent leur préparation en condensant l'acide sélénieux avec les sels de l'ortho-amido-diphénylamine et ses

(1) HINSBERG, *D. ch. G.*, t. **22**, p. 262, 2895.

dérivés. Ils obtiennent des substances magnifiquement cristallisées qui dérivent du type le plus simple, le chlorure de phénylpiasélénazonium :

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N\\ \quad\rangle Se\\ N(C^6H^5)Cl\end{array}\right.$$

Celui-ci se présente à l'état de cristaux dont la couleur varie du jaune au bleu, suivant les conditions de recristallisation et le degré de division. Leurs solutions aqueuses sont jaunes et stables. Les auteurs ont préparé un certain nombre de dérivés d'après le même mode d'obtention, et ils en ont étudié les propriétés tinctoriales. M. le professeur Fourneau a bien voulu examiuer ces produits au point de vue thérapeutique et les auteurs lui réitèrent leurs plus vifs remerciements pour tout l'intérêt qu'il a bien voulu témoigner à leurs recherches.

Au point de vue chimique, les solutions aqueuses des sels de piasélénazonium présentent une attitude particulière vis-à-vis des alcalis. Il y a formation d'un précipité rouge. Celui-ci est en général éminemment instable, puisqu'il disparaît presque aussitôt en se décolorant. Le liquide alcalin renferme alors du sélénite et l'orthoamidophénylamine qui avait été employée pour la condensation.

Les auteurs ont examiné le mécanisme de cette réaction. Ils supposent, dans le cas du chlorure de phénylpiasélénazonium, la formation intermédiaire de la base hydroxyde d'azonium correspondante qui est rouge foncé. La grande tendance des bases hydroxyde d'azonium, avec un atome d'azote pentavalent, à se transformer en dérivés à azote trivalent, donne lieu à une migration du groupe hydroxyle qui va se loger sur l'atome de Se. Le nouveau terme est encore instable. Il se scinde en sélénite et amidodiphénylamine.

Ce mécanisme est comparé avec celui qui intervient, suivant Decker et autres, dans le cas des sels d'alcoylquinolinium. Ces sels donnent également avec des alcalis caustiques, passagèrement une base azonium avec un N pentavalent. Très instable, cette base subit une transposition qui crée une amine tertiaire où l'N n'est que trivalent. Ces amines tertiaires sont appelées « cyclaminols ». Elles passent par oxydation en « cyclaminones. »

Les auteurs décrivent un terme intermédiaire rouge foncé suffisamment stable qu'ils ont pu saisir dans le cas de l'anhydrosulfonate d'un oxyphénylpiasélénazonium. Ce terme a fait l'objet d'une étude analytique et spectro-photométrique. Cette dernière a été exécutée sous la direction de M. le professeur Vlès auquel les auteurs adressent à nouveau, pour le précieux concours, leurs chaleureux remerciements.

L'ensemble de la présente étude fera l'objet d'un communication détaillée dans le *Bulletin*.

Sur le dosage des mono- et disulfures de sodium, par MM. M. Battegay et E. Stocker. Après avoir donné un aperçu sommaire sur les méthodes analytiques employées pour le dosage volumétrique du monosulfure de sodium, les auteurs exposent la solution du problème, qu'ils ont étudiée et qui se rapporte à la détermination volumétrique d'un mélange du mono- et du disulfure alcalin à côté de thiosulfate.

Les auteurs se servent du principe de réaction qui intervient dans la réduction des hydrocarbures nitrés ou nitrosés, par les sulfures alcalins.

Le monosulfure donne naissance, contrairement au disulfure, à une liqueur alcaline, où la quantité de la soude caustique répond suivant l'équation (1), à la moitié de la totalité des ions de Na mis en œuvre :

$$(1) \qquad 2Na^2S + 5H^2O = 2NaOH + Na^2S^2O^3 + 8H$$

Le disulfure crée, par contre, suivant l'équation (2), une liqueur absolument neutre :

$$(2) \qquad Na^2S^2 + 3H^2O = Na^2S^2O^3 + 6H$$

Théoriquement, il était par conséquent possible de déterminer le mono- et le di-sulfure; premièrement en dosant acidimétriquement et iodométriquement les sulfures et le thiosulfate et en titrant ensuite, après réaction avec un composé nitré ou nitrosé approprié, l'alcalinité de la liqueur réduite.

Les auteurs réunissent dans différents tableaux les résultats chiffrés de leurs expériences exécutées avec le métanitrobenzènesulfonate de soude et démontrent la précision de la méthode.

Sur quelques dérivés de l'acide méthylène-dianthranilique; par MM. M. Battegay et A. Lion. Les auteurs ont étudié l'acide méthylène-dianthranilique et certains de ses dérivés dans le but de préparer des colorants à cuve dérivés de l'indigo et du thioindigo.

Il s'agit de composés dans lesquels deux molécules d'indigotine ou de thioindigo seraient soudées par un ou deux radicaux méthyléniques :

$$(\text{thio})\ \text{indigo} - CH^2 - (\text{thio})\ \text{indigo}$$

ou

$$(\text{thio})\ \text{indigo} \begin{matrix} \diagup CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2 \diagup \end{matrix} (\text{thio})\ \text{indigo}$$

MM. G. Heller et Fr. Michel se sont occupés du même problème, en ce qui concerne l'indigo (C., t. **74**, 1903, II, p. 726 et 835; Friedl. 7, p. 257; Zeitschr. f. Farb. u. Text. industrie 2, 1903, p. 309 et 329). Ils ont essayé, dans cette intention, l'action de la formaldéhyde sur l'indigotine elle-même. Ils ont obtenu alors des produits difficilement identifiables, et, pour cette raison, ils ont préféré opérer la synthèse d'un méthylène-indigo, par l'action de la formaldéhyde sur l'acide phénylglycine-*o*-carbonique, suivie d'une fusion alcaline.

Le produit qu'ils ont obtenu après oxydation est différent de

celui que les auteurs ont préparé en passant par le composé qui résulte de l'action de l'acide monochloracétique sur l'acide méthylènedianthranilique. L'indigo en question est soluble dans le carbonate de soude. Le coton ne peut être teint qu'en cuve et présente alors une nuance bleu verdâtre.

Les auteurs ont transformé, d'autre part, l'acide méthylènedianthranilique en composé diazoïque et en acide méthylène-dithiosalicylique. Celui-ci condensé avec l'acide monochloracétique et soumis ensuite à la fusion alcaline fournit, après oxydation, un colorant thioindigoïde qui est également soluble dans le carbonate de soude. Il teint le coton, en cuve, en un rouge violacé.

Lors de la formation de l'acide méthylène-dianthranilique, les auteurs ont eu l'occasion de saisir un produit accessoire dans la transposition de l'acide méthylène-diiminoanthranilique. Il s'agit d'un produit semi-transposé et dérivé de la benzylaniline.

Le composé monoanhydroformaldéhydique de l'acide méthylènedianthranilique a été également étudié et transformé en indigo correspondant.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 31. Étude densimétrique du bromoforme. Application à la réception des aluminiums; par M. Paul PASCAL.

(17.3.1925.)

Un échantillon de bromoforme distillé, lavé à l'eau ammoniacale, séché et purifié par trois cristallisations successives éliminant chaque fois le tiers du liquide, fondait à + 9°,2 et présentait les densités suivantes, rapportées à l'eau à 4° :

Températures	Densités	Températures	Densités
0°	2,9315	50°	2,7934
17°5	2,8827	70°	2,7364
19°	2,8779	90°	2,6823

On pouvait les représenter sensiblement par une formule linéaire :

$$d_4^t = 2,9315 - 2,78.10^{-3}\, t$$

qui donne les écarts suivants δ avec les chiffres observés :

Températures	Densités	Températures	Densités
0°	0.10^{-4}	50°	-9.10^{-4}
17°5	+2	70°	+5
19°	+8	90°	−8

l'erreur correspondant à une variation maxima de moins d'un tiers de degré.

Nos chiffres sont très supérieurs à ceux de Thorpe (*Trans. chem. Soc.*, t. **37**, p. 201) qui opéra sur un liquide à bas point de fusion : ils concordent avec les déterminations faites à 15 et 25° par Perkin (*Ibid.*, t. **45**, p. 533) sur un produit déjà plus pur.

On peut remarquer que la densité de l'aluminium est comprise dans les nombres déterminés. En fait le métal flotte sur le liquide froid, il s'enfonce dans le liquide chaud.

Il existe donc pour chaque échantillon métallique une « température d'enfoncement », facile à déterminer à 0°,5 près, et qui permet de calculer avec une grande exactitude la densité correspondante. La seule précaution à prendre consiste à protéger l'aluminium contre l'attaque par le liquide chaud. On y arrive facilement en taillant un petit bloc à arêtes mousses, qu'on recouvre d'une pellicule de collodion, d'albumine, ou plus simplement encore d'eau glycérinée à 50 0/0, étalée avec le doigt légèrement mouillé. L'erreur introduite, pour un bloc de métal pesant 3 grammes est de l'ordre du millième, ce qui correspond à une erreur de 1 à 2 degrés sur la température d'enfoncement, dans les conditions les plus défavorables.

L'échantillon est mis dans un large tube à essais contenant le bromoforme déjà tiédi au B.-M. ; on agite avec un thermomètre, dont on note l'indication au moment où le métal, après avoir oscillé entre le haut et le bas du liquide, descend définitivement au fond du tube. Avec les produits actuels, le phénomène se produit entre 50 et 70°.

La détermination de la température d'enfoncement de l'aluminium dans le bromoforme peut présenter quelque intérêt dans le choix d'aluminiums de même degré de pureté apparent. A un point d'enfoncement plus bas correspond une densité plus forte, une compacité plus grande, une moindre quantité de grains d'alumine répartis dans la masse. Ce sont là des facteurs de meilleure résistance à la corrosion et nous avons eu souvent à nous louer de ce mode de diagnose lors de la réception d'un lot hétérogène de tubes destinés à des ateliers d'acide nitrique synthétique.

(Faculté des Sciences de Lille

N° 32. — La loi de volatilité; par Camille MATIGNON.

(26.2.1925.)

Dans son remarquable ouvrage sur *la Statique chimique*, Berthollet a établi, par l'utilisation des faits connus en son temps, que les acides, les bases et les sels non volatils peuvent réagir complètement sur les sels non volatils, quand l'un des deux produits susceptibles de prendre naissance est volatil dans les conditions de l'expérience.

Faisons agir une molécule d'acide sulfurique sur une molécule de sel marin, l'expérience démontre que la réaction se fait à froid avec dégagement de gaz chlorhydrique et que ce dégagement n'est pas limité par une tension de dissociation :

$$SO^4H^2 + NaCl = SO^4NaH + NaCl - 1 \text{ Cal.}$$

C'est une réaction spontanée dans le sens de l'évolution naturelle.

De même le sulfate acide peut décomposer le chlorure alcalin :

$$SO^4NaH + NaCl = SO^4Na^2 + HCl - 16^{cal},9$$

La réaction est endothermique et réversible; elle exige pour sa réalisation que le système soit chauffé et amené à une température convenable. Pour chaque température il y a une pression limite du gaz qui devient égale à 700 mm. vers 245°. Ici la température est un facteur essentiel de la réaction : une fois déterminée, elle en règle toutes les conditions d'ordre statique.

Prenons d'autres exemples. L'acide silicique, l'alumine, beaucoup moins volatils que l'anhydride sulfurique, pourront chasser l'acide sulfurique de ses sels. Avec le sulfate de chaux par exemple, nous aurons avec la silice :

$$SiO^2 + SO^4Ca = SiO^2CaO + SO^3_{gaz} - 100^{cal},1$$

L'anhydride sulfurique n'existera d'ailleurs qu'en présence de ses produits de décomposition, SO^2 et O, si la température est un peu élevée. Cette réaction est fortement endothermique, elle exigera pour entrer dans la phase de réalisation pratique une température d'autant plus élevée que cette endothermicité est plus accentuée.

Mlle Marchal, qui a étudié l'équilibre correspondant, a reconnu qu'à 250°, la pression totale d'équilibre est $57^{cm},5$ dans laquelle l'anhydride sulfurique intervient pour une pression partielle de $0^{cm},75$.

Ici encore, nous voyons intervenir la température comme facteur nécessaire de la réaction.

Nous savons aussi que la silice, beaucoup moins volatile que l'anhydride phosphorique, pourra chasser ce dernier de ses sels; de là le principe d'un procédé pour extraire l'anhydride phosphorique des phosphates naturels :

$$3SiO^2 + P^2O^5.3CaO = 3SiO^2CaO + P^2O^5_{gaz} - (101 \text{ Cal.} + L)$$

Cette réaction fortement endothermique, 101 cal. + L, où L représente la chaleur de vaporisation de P^2O^5, exigera une température élevée pour atteindre la zone d'élimination de l'anhydride phosphorique.

La loi de Berthollet, énoncée pour les acides et les bases, n'est qu'un cas particulier d'une loi plus générale qui s'étend à toutes les réactions chimiques et que je propose d'appeler *la loi de volatilité*.

Pour amener uu corps quelconque, solide ou liquide à l'état de vapeur, il est nécessaire de le chauffer et tout corps porté à une température convenable peut être amené à l'état de vapeur, à moins bien entendu qu'il ne se décompose avant d'atteindre sa zone de volatilisation. Nous dirons que tout corps dont on élève suffisamment la température peut être *théoriquement* amené à l'état de vapeur, le mot théoriquement impliquant la réserve précédente, la non décomposition préalable. C'est ici la loi de volatilité appliquée à un seul corps et pour un phénomène d'ordre purement physique.

La production de vapeur à partir d'un corps solide ou d'un corps

liquide est un phénomène endothermique et la pression de vapeur est liée quantitativement à la température.

Considérons maintenant un système de corps solides non volatils, susceptible d'engendrer par un nouveau groupement des atomes constituants, un corps gazeux et des corps non volatils. Nous aurons une réaction du type général :

$$A + B + C + \ldots = \text{Gaz} + A' + B' + C' + \ldots$$

J'ai montré (1) que les réactions rentrant dans ce type général peuvent se classer en trois catégories, celles qui sont théoriquement réversibles dans toute l'échelle des températures, celles qui ne sont réversibles que dans une certaine zone de température et celles qui sont totalement irréversibles.

J'ai établi des relations approchées entre l'effet thermique de la réaction et les conditions de réversibilité et d'irréversibilité.

Supposons, pour préciser les idées, que le corps gazeux dans les conditions de la réaction soit la vapeur d'eau. Pour que la réaction soit réversible, il est *nécessaire* et *suffisant*, que la tension de dissociation en vapeur d'eau, pour chaque température, soit inférieure à la tension maximum de l'eau; autrement dit, quand les pressions sont portées en ordonnées, la courbe des pressions de dissociation doit être toute entière au-dessous de la courbe de tensiou maximum.

Remarquons d'autre part que les courbes de dissociation, pour de tels systèmes où n'interviennent que des corps solides et un gaz, sont moins inclinées sur l'axe des températures que les courbes de tension maximum et, en second lieu, que ces dernières sont limitées par le point triple D et le point critique C.

Quand la chaleur, absorbée par la réaction s'effectuant dans le sens du dégagement gazeux, prend des valeurs de plus en plus grandes, les pressions de dissociation pour une même température, atteignent des valeurs de plus en plus faibles de telle sorte que les courbes s'abaissent progressivement vers l'axe des températures.

Le dernier système qui jouira de la réversibilité correspond donc à la courbe passant par le point critique C. A cette courbe correspondra une certaine valeur approchée pour l'effet thermique, soit Q_c. J'ai calculé pour Q_c, dans le cas de l'eau, la valeur approchée de $16^{cal},2$ (2).

Pour tous les systèmes correspondant à des courbes de dissociation passant entre C et D, il n'y aura réversibilité qu'au-dessous d'une certaine température, celle du point de rencontre E de la courbe de dissociation avec la courbe des tensions de vapeur. Le système auquel correspondrait une courbe de dissociation passant par le point triple courbe qui devrait presque se confondre avec la courbe de sublimation de la glace, ne serait plus réversible. Cette courbe correspond à une chaleur de réaction négative de valeur Q_t que j'ai évaluée approximativement à $11^{cal},2$.

(1) C. MATIGNON, *Ann. Chim.* (8), 1908, t. **14**, p. 34.
(2) C. MATIGNON, *loc. cit.*, p. 38.

Ainsi les réactions :

$$A + B + C + \dots \longrightarrow H^2O_{gaz} + A_1 + B_1 + C_1 + \dots - Q$$

seront réversibles quand Q sera supérieur à une valeur voisine de $16^{cal},2$, elles ne seront réversibles qu'au-dessous d'une certaine température quand Q sera inférieur à $16^{cal},2$ et supérieur à $11^{cal},2$. A toutes les valeurs de Q inférieures à ce dernier chiffre correspondront des réactions irréversibles ; il en sera de même quand la réaction sera exothermique dans le sens du dégagement gazeux.

En résumé, si le corps gazeux est la vapeur d'eau, en appelant E l'effet thermique avec production de vapeur, on aura la classification suivante :

$E > 0$ Réaction irréversible, possible dans le sens du dégagement gazeux.

$E < 0$ $0 > E > -11^{Cal},2$ Réaction irréversible, dans le sens du dégagement gazeux.

$-142 > E > -16^{Cal},2$ Possible avec dégagement gazeux, réversible au-dessous d'une certaine température.

$-16^{Cal},2 > E$ Toujours réversible.

Le fait important au point de vue qui nous intéresse, c'est que la réaction est toujours possible théoriquement dans le sens de la production du système final contenant le terme gazeux.

Quand la réaction est irréversible, elle ne peut se produire que dans le sens du dégagement gazeux et alors cette réaction est exothermique ou faiblement endothermique.

Le système évolue en raison de sa propre énergie et la température n'intervient que pour provoquer cette évolution.

Au contraire, quand il y a réversibilité restreinte ou réversibilité totale, il y a toujours départ du gaz avec absorption de chaleur et le dégagement gazeux est en relation avec la température qui en règle les conditions statiques.

Il reste bien entendu que la réaction est *théoriquement* possible et par là j'introduis la même réserve que précédemment. En effet pour manifester pratiquement la réaction, il sera nécessaire qu'aucun des corps de système initial et final ne se détruise avant d'atteindre la température nécessaire à la réaction. Il conviendra également que les corps constituants le système initial restent dans un état où ils n'émettent pas de tension de vapeur sensible. On aura donc d'autant plus de chances de réaliser la réaction que tous les corps intervenant dans le mélange réactionnel seront plus stables vis-à-vis la chaleur et moins volatils. Nous retrouvons ici la généralisation de ce fait purement physique que tout corps chauffé doit passer par l'état de vapeur ; de même tout système de corps solides chauffé doit dégager les produits gazeux qui sont susceptibles de prendre naissance par un nouveau groupement des atomes.

S'il y a plusieurs gaz dans le système final toutes les considérations précédentes subsistent.

Enfin l'apparition de termes liquides à faible tension de vapeur, ne modifie pas cette conclusion que la réaction est toujours théoriquement possible dans le sens du dégagement des corps gazeux dans les conditions de l'expérience.

La volatilité relative des corps du système final joue donc un rôle capital.

Par suite, on retrouve la loi de Berthollet généralisée. Tout système de corps solides ou liquides non volatils, susceptibles de donner naissance par un nouveau groupement des atomes, à un système contenant des corps volatils, doit entrer en réaction à une température convenable.

La température qui permettra de manifester la production des corps volatils sera d'autant plus élevée que l'effet calorifique endothermique sera plus grand en valeur absolue.

Toutes les conséquences précédentes supposent que les systèmes chimiques envisagés forment des systèmes monovariants; nous verrons plus loin ce que devient la loi de volatilité dans le cas des systèmes polyvariants.

On a appliqué les lois approchées de l'équilibre pour tirer les conclusions énoncées; elles donnent l'allure générale des phénomènes et leurs conséquences ne sauraient être modifiées.

Prenons par exemple un point de détail. J'ai dit que les réactions avec émission de vapeur d'eau étaient réversibles dans toute l'échelle de température quand l'effet thermique négatif était supérieur à $16^{cal},2$. En fait ce nombre limite n'est pas rigoureusement défini à cause de la variation inégale des capacités calorifiques d'un système à un autre, mais on peut affirmer que les systèmes entièrement réversibles auront un effet thermique supérieur à une quantité très voisine de la précédente.

Les propriétés réductrices si curieuses du carbone se présentent comme des conséquences immédiates de la loi de volatilité:

Le carbone en s'emparant de l'oxygène d'un corps le réduit en donnant un composé gazeux, l'oxyde de carbone, formé avec un assez faible dégagement de chaleur $29^{cal},1$ et cependant ce carbone réduit des oxydes fortement exothermiques, comme la chaux, qui correspond à une chaleur de formation de 153 cal. par atome d'oxygène.

Aux températures inférieures à 1000°, l'oxyde de carbone est accompagné par son produit de décomposition aux basses températures, l'anhydride carbonique :

$$2CO = CO^2 + C$$

mais au delà de 1000 à 1100°, il ne subsiste plus pratiquement que l'oxyde carbone.

Le carbone est un corps réfractaire qui, sous la pression atmosphérique, se sublime sans passer par la fusion aux environs de 3500–3600°; il peut être chauffé jusqu'au delà de 3000° sans émettre de vapeurs sensibles. Par conséquent il ne formera aucun composé volatil dans le système initial jusqu'à des températures de 3000°. De plus, le carbone apporte le gaz oxyde de carbone, comme

produit de réduction, dans le système final, c'est-à-dire dans le second membre de l'équation. Cet oxyde de carbone est un corps gazeux très stable qui paraît à peine se dissocier même à des températures atteignant jusqu'à 4000°.

Le carbone, corps extrêmement réfractaire, tend donc à prendre l'oxygène aux corps stables, qui en contiennent, en engendrant un produit volatil qui, d'après la loi de volatilité, devra se dégager si tous les corps de l'état initial restent non volatils jusqu'à la température nécessaire à la réaction, température en relation avec l'intensité de son effet thermique négatif.

Par exemple un oxyde réfractaire sera réduit par le charbon à une température suffisamment élevée. Cela est vrai parce que les chaleurs de formation des oxydes sont limitées et ne dépassent pas une certaine valeur. Le calcium, que je citais précédemment, avec ses 153 cal. K. détient après le thorium, le record de la quantité de chaleur mise en jeu dans toutes les réactions chimiques où se fixe un atome d'oxygène et je pourrais ajouter dans les réactions chimiques de toutes natures.

Et cependant, comme l'a montré Moissan, on peut réduire la chaux en opérant dans un four électrique à arc et mettre le calcium en liberté. La volatilité du calcium à ces températures vient se superposer à celle de l'oxyde de carbone :

$$CaO + C = Ca_{gaz} + CO_{gaz}$$

Pour bien préciser le rôle actif du terme gazeux oxyde de carbone, proposons-nous d'approfondir l'équation de réduction d'un oxyde par le carbone avec production supposée de métal :

$$MO + C = CO + M - Q$$

Nous admettons que l'oxyde et le métal ne sont pas volatils dans les conditions de l'expérience.

Pour que la réaction précédente soit possible à une température T, il faut que l'énergie utilisable ou énergie libre soit positive :

$$A = -Q - T(S_i - S_f) > 0$$

où S_i et S_f expriment la différence des entropies des états initial et final.

Cette énergie utilisable est encore égale à :

$$A = RT\,2.3 \log \frac{1}{p_0} - RT\,2.3 \log K$$

expression dans laquelle p_0 désigne la pression du gaz dans le système final et K la valeur de la constante d'équilibre pour la réaction à la même température T.

Si nous admettons que la pression du gaz est la pression atmosphérique, le premier terme disparaît.

Comme d'autre part log K est donné par la formule :

$$\log K = \frac{Q}{4.57\,T} - 1.75 \log T - 3,6$$

où 3,6 représente la constante chimique de l'oxyde de carbone, la condition de possibilité de la réaction devient ainsi :

$$A = -RT\,2.3\left[\frac{Q}{4.57\,T} - 1.75 \log T - 3.6\right] > 0$$

$$A = -Q + 8T(\log T + 2.05) > 0$$

$$A = 8T(\log T + 2.05) - Q > 0$$

Or dans cette expression de A, le terme positif $8T(\log T + 2{,}05)$ est apporté par le corps gazeux du second membre, l'oxyde de carbone. La réaction endothermique ne peut donc être réalisée que grâce à l'intervention d'un terme gazeux dont le rôle se traduit ainsi sous une forme quantitative.

Le terme positif augmente avec la température et varie en gros proportionnellement avec elle; en fait l'augmentation est un peu plus rapide à cause de l'intervention du second terme $\log T + 2{,}05$.

On conçoit donc que pour une température convenable le terme positif puisse l'emporter sur le terme négatif et alors la réaction sera possible.

Bien entendu, pour qu'il en soit ainsi, il faut que le charbon et l'oxyde restent non volatils aux températures où la réaction devient possible, sinon ces corps volatils introduiraient dans l'expression précédente des termes négatifs. En second lieu, les températures qui rendent l'énergie libre positive doivent se tenir dans une zone de travail possible, il en est bien ainsi grâce à ce fait que les énergies de nos réactions chimiques sont très limitées en grandeur et ne dépassent pas 160 cal. par exemple pour les chaleurs de formation des oxydes rapportées à un atome d'oxygène.

Le rôle du corps volatil apparaît ainsi très nettement, c'est grâce à lui que la température devient un facteur d'action chimique et que cette action croît presque proportionnellement à sa grandeur.

Nous avons utilisé dans ces calculs l'expression simplifiée de la constante d'équilibre. On a négligé dans cette expression les termes en T et en T^2, et cela avec d'autant plus de raison, que nous ne connaissons pas, en général, les chaleurs spécifiques qui servent à constituer les facteurs de ces termes complémentaires. Quoiqu'il en soit, nos conclusions restent exactes, l'équation simplifiée représentant les grandes lignes du phénomène.

Examinons le cas de la préparation du carbure de calcium, préparation dans laquelle intervient un corps à grande chaleur de formation, la chaux; nous aurons :

$$CaO + 3C = CO_{gaz} + C^2Ca - 110^{cal},3$$

En négligeant les variations de la chaleur de réaction avec la température, nous avons pour l'expression de l'énergie libre :

$$8T(\log T + 2.05) - 110300$$

qui doit être plus grande que zéro.

On en déduit que la réaction devient possible aux environs de 2200°. Cette évaluation de la température qui n'est évidemment qu'approximative, étant donné nos simplifications, concorde bien cependant avec les faits.

Comparons le silicium et le carbone dans leurs propriétés réductrices. Le silicium dégage 97 cal. en fixant un atome d'oxygène alors que le carbone ne produit que 27^{cal},9. Le silicium devrait être, d'après cela, beaucoup plus réducteur que le carbone, il en est bien ainsi aux températures relativement basses, mais la silice produit d'oxydation du silicium n'est pas volatile de sorte que la température ne peut apporter son effet. D'autre part, aux températures où la silice devient volatile, le silicium prend également l'état gazeux, de telle sorte que, comme nous le verrons plus loin, le bénéfice de cette volatilisation se trouve compensé par la volatilisation du silicium de l'état initial. Il en résulte qu'aux basses températures, le silicium sera plus réducteur que le carbone mais cette supériorité ira en s'atténuant avec l'élévation de la température et à des températures suffisamment élevées, le carbone pourra l'emporter sur le silicium. Pour gagner les 70 cal. qui sont favorables au silicium, il suffira d'une température telle que :

$$8\,T\,(\log T + 2.05) > 70000$$

Ce calcul approché permet de se rendre compte qu'une température de l'ordre de 1500° sera suffisante pour que le carbone devienne plus réducteur que le silicium et qu'en particulier la silice puisse être réduite par le charbon.

En fait, dans le haut fourneau, au four électrique, la silice est bien réduite par le carbone qui apporte un corps volatil dans le système final.

La loi de volatilité peut s'étendre davantage et prendre un caractère encore plus général.

Une équation chimique qui contient des corps volatils dans son système initial et des corps volatils dans son système final correspond à une réaction qui est facilitée, à endothermicité comparable, quand les molécules volatiles sont plus nombreuses dans le système final que dans le système initial.

Quand je dis que la réaction est facilitée, je veux dire qu'elle exigera une température moins élevée pour sa réalisation. Plus grand sera l'écart entre le nombre des molécules volatiles du système final et le nombre de molécules volatiles du système initial, plus facilement se produira la réaction, pour une même quantité de chaleur absorbée.

La formule de l'équilibre sous la forme que lui a donnée Nernst permet d'en faire facilement la vérification.

Soient Q la chaleur absorbée dans la réaction, n et n' le nombre de molécules volatiles, dans le système initial et dans le système final ; K le produit des pressions qui reste constant à une même température, nous avons :

$$\log K = \frac{Q}{4.57\,T} - (n' - n)\,1.75 \log T - (n' - n)\,3$$

en négligeant les termes en T, dont le coefficient est faible dans la plupart des cas et en admettant pour la constante chimique des corps gazeux une même valeur 3, la valeur moyenne de ces constantes.

Que faut-il pour que la réaction soit réalisable? Qu'on trouve une température pour laquelle la pression des termes gazeux du système final prenne des valeurs qui ne soient pas trop petites.

Supposons que les corps gazeux de l'état initial soient tous à la pression atmosphérique, et soient $p_1 p_2 p_3 \ldots$ les pressions à l'équilibre des gaz dégagés, $p_1 p_2 \ldots$ pouvant avoir la même valeur quand un même gaz est affecté dans l'équation d'équilibre d'un coefficient supérieur à l'unité. Nous avons alors :

$$K = -\frac{1}{p_1 p_2 p_3 \ldots}$$

La réaction marchera d'autant mieux que les pressions $p_1 p_2 p_3 \ldots$ seront plus grandes, c'est-à-dire que K sera plus petit. A une réaction réalisable devra correspondre pour K ou bien une valeur positive qui soit assez petite ou bien une valeur négative quelconque.

Le premier terme de l'expression de log K est positif, sa valeur absolue varie en raison inverse de la température, le deuxième terme est négatif s'il est plus grand que n, il augmente lentement avec T et sa valeur absolue est d'autant plus grande pour une température donnée que n'-n est lui-même plus grand :

$$\log K = \frac{Q}{4.57\,T} - (n' - n)[1.75 \log T - 3]$$

On conçoit donc, pourvu que Q n'atteigne pas une valeur par trop grande qu'on puisse trouver une température qui rende négative la valeur de log K et soit comprise dans une zone de travail pratique.

Pour préciser par un exemple, supposons une réaction qui absorbe 100 cal. K. et calculons les valeurs de la constante d'équilibre K aux températures 500°, 1000° et 1500° en attribuant à n'-n les valeurs 1, 2, 3 et 4 nous trouvons les valeurs suivantes :

$n' - n$	1	2	3	4
500°	22	14	6	—2
1000°	8.6	0.2	—8.2	"
1500°	3.3	—5.4	—14.4	"

auxquelles correspondent par $\frac{1}{p_1 p_2 p_3 \ldots}$ les nombres approchés contenus dans le tableau suivant :

$n' - n$	1	2	3	4
500°	10^{22}	10^{14}	10^{6}	$\frac{1}{100}$
1000°	$10^{8.6}$	1.5	$\frac{1}{10^{8}}$	"
1500°	$10^{3.3}$	$\frac{1}{10^{5.4}}$	$\frac{1}{10^{14}}$	.

A la température de 500°, la réaction serait théoriquement possible s'il y avait un excès de quatre molécules volatiles dans le système final, elle serait possible vers 1000° avec trois molécules volatiles *effectives* dans ce dernier système et à 1500° avec un excès de deux molécules gazeuses.

La volatilité est donc définie par la différence entre le nombre de molécules gazeuses formées dans les produits de la réaction et existant dans le système entrant en réaction. Avec un même effet thermique, deux réactions comportant l'une m molécules gazeuses contenues seulement dans le système final et l'autre une différence de $n'-n$ molécules, avec la condition $n'-n = m$, se comporteront sensiblement de la même façon et exigeront des températures du même ordre de grandeur pour leur réalisation dans des conditions comparables.

Chaque molécule gazeuse de l'état initial compense donc les effets d'une molécule volatile du système final, seules interviennent dans l'application de la loi de volatilité les molécules non compensées du système final.

Conclusions. — La loi de volatilité apparaît comme une extension aux réactions chimiques de ce fait physique fondamental, qu'une élévation de température suffisante doit, en principe, amener toute substance à l'état de vapeur. De même, une élévation de température convenable doit faire sortir d'un système initial non volatil, tous les termes gazeux qui peuvent y prendre naissance par une évolution chimique de ce système.

Nous retrouvons une fois de plus l'idée profonde de Saint-Claire Deville, l'extension des lois des systèmes physiques aux systèmes chimiques. Cette idée n'est d'ailleurs au fond que la conséquence du fait suivant : que les lois fondamentales de la thermodynamique s'appliquent de la même façon à tous les phénomènes naturels, sans distinction, qu'ils soient d'ordre physique ou chimique ; les formules qu'on en déduit ne dépendant que de certains facteurs définissant les états physiques, initial et final, ainsi que de certaines conditions extérieures de la transformation, mais restant par contre, complètement indépendantes de la nature intime de cette transformation.

Quand le système initial contient aussi des termes volatils, la loi de volatilité conserve toute sa valeur. Toute molécule gazeuse du système réactionnel doit être compensée par une molécule volatile du système final et la volatilité se trouve définie par la différence entre le nombre de molécules gazeuses dans les systèmes final et initial.

Les propriétés réductrices du carbone s'expliquent immédiatement par la loi de volatilité, le carbone apporte un terme non volatil dans le système initial et un terme gazeux, l'oxyde de carbone dans le système final.

Le calcul de l'énergie utilisable des réactions permet de se rendre compte du rôle favorable joué par le corps volatil formé dans une réaction. Il apporte dans l'expression de cette énergie utilisable, qui décide par son signe positif de la possibilité de la réaction, un terme positif dont la valeur augmente plus que proportionnellement

à la température et peut compenser le terme négatif introduit par l'effet thermique de la réaction. En un mot, le corps volatil dégagé dans une réaction permet à la température d'intervenir comme facteur très actif de cette réaction et par suite de mettre en œuvre des températures élevées pour forcer le système initial à évoluer vers un système plus volatil.

Sous sa forme extrêmement simple la loi de volatilité doit être un guide précieux pour le chimiste, particulièrement en chimie minérale, où les corps supportent souvent des températures élevées sans se décomposer. Elle permet d'étendre, à tout le domaine de la chimie, les bénéfices apportés par la loi de Berthollet dans le chapitre restreint des substitutions entre électrolytes.

J'aurai l'occasion d'en montrer ultérieurement de nombreuses applications.

N° 33. — Sur l'extension de la règle de Trouton au phénomène de la fusion des métaux; par A. JOUNIAUX.

(17.3.1925.)

Des deux principes fondamentaux de la Thermodynamique on déduit, par un raisonnement classique, la relation suivante, établie par sir W. Thomson :

$$l = \frac{T}{E} \frac{dp}{dt}$$

l, étant la chaleur latente de transformation d'un corps, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse de ce corps pour le faire passer d'un état à un autre sous la pression d'équilibre entre les deux phases; T, la température absolue de la transformation et $\frac{dp}{dt}$, le coefficient angulaire de la courbe d'équilibre au point de transformation. Cette relation est générale : elle s'applique à tous les corps et à leurs changements d'état.

Lors de la vaporisation d'une substance quelconque, si nous désignons par L_1 la chaleur latente de vaporisation de l'unité de masse de cette substance; par u, le volume de son unité de masse à l'état liquide et par u', le volume de l'unité de masse à l'état gazeux :

$$l = \frac{L_1}{u' - u}$$

et la relation de Thomson s'écrit :

$$L_1 = \frac{T}{E} (u' - u) \frac{dp}{dT}$$

c'est l'équation de Clapeyron, trouvée simultanément par Clausius et par Rankine.

Si M est la masse moléculaire d'un corps, on a :

$$\frac{ML_1}{T} = \frac{M(u' - u)}{E} \frac{dp}{dT}$$

Trouton a observé que le quotient de la chaleur latente moléculaire de vaporisation, par la température absolue d'ébullition, est indépendant du corps. En réalité, l'expression : $\frac{ML_1}{T}$ est une fonction de la température et M. de Forcrand a montré que cette fonction est de la forme suivante, qui cadre d'ailleurs parfaitement avec les résultats expérimentaux connus, pour des éléments dont la température d'ébullition s'étale depuis celle de l'hélium jusqu'à celle du cuivre :

$$K = 10,1 \log T - 1,5 - 0,009\,T + 0,0000026\,T^2$$

Si nous désignons par L la chaleur latente de fusion de l'unité de masse d'une substance quelconque; par u'' le volume de l'unité de masse de cette substance à l'état solide et par u le volume de son unité de masse à l'état liquide, un raisonnement, parallèle au précédent, montre que :

$$L = \frac{T}{E}(u - u'')\frac{dp}{dT}$$

La généralité de l'équation de Thomson, applicable à la fusion comme à la vaporisation, nous a conduit à rechercher si la règle de Trouton, établie seulement pour la vaporisation, n'était pas extensible au phénomène de la fusion, auquel cas $\frac{ML}{T}$ serait constant pour tous les corps, en particulier pour les métaux.

Il faut reconnaître que les recherches qui ont été poursuivies dans cette direction n'ont pas donné de résultats encourageants. Dans la pensée que les molécules des éléments chimiques étaient invariablement monoatomiques à leur température de fusion, Deer (1), Broniewski (2), Richards (3), ont déterminé les valeurs du rapport $\frac{AL}{T}$ de la chaleur atomique de fusion à la température absolue de fusion. Les calculs de Broniewski, en particulier, montrent que ce rapport varie de 2,00 à 3,13. En vue de diminuer l'amplitude de cette variation, des savants se sont ingéniés à introduire dans le rapport $\frac{AL}{T}$ un facteur correctif.

Avec Crompton (4), ce facteur correctif est la valence v, choix malheureux, car le rapport $\frac{AL}{Tv}$ varie de 0,80 (or) à 2,62 (argent) et même, pour faire cadrer le brome et l'iode avec sa règle, l'auteur suppose que la valence de ces métalloïdes est égale à 3.

Devant cet insuccès, Crompton (5) fait intervenir le poids spécifique

(1) *Proc. chem. Soc.*, 1895, t. **11**, p. 125 et *Chem. News*, 1897, t. **76**, p. 234.
(2) *Journ. Chim. phys.*, 1906, t. **4**, p. 298.
(3) *Metallurgical Calculations*, t. **1**, p. 58.
(4) *Trans. chem. Soc.*, 1895, t. **67**, p. 315.
(5) *Trans. chem. Soc.*, 1897, t. **71**, p. 925.

d du liquide : il trouve alors que le quotient $\frac{\mathrm{AL}.d}{\mathrm{T}}$ oscille entre 1,22 (plomb) et 3,25 (cuivre).

Pour Robertson (1), ce facteur correctif est le volume atomique V : l'expression proposée $\frac{\mathrm{AL}}{\mathrm{T}\sqrt[3]{\mathrm{V}}}$ varie de 0,87 (plomb) à 1,75 (bismuth) et Robertson reconnaît que sa formule n'est pas applicable aux éléments dont le poids atomique est inférieur à 40.

Suivant Shlotte (2), le facteur correctif est la chaleur spécifique c du corps et il propose la relation $\frac{\mathrm{AL}}{\mathrm{T}c} = \mathrm{C^{te}}$ sans guère plus de succès.

Ces facteurs correctifs ne faisaient qu'accroître des divergences que, dans la pensée des auteurs, ils devaient atténuer. Nous croyons avoir obtenu des résultats beaucoup plus généraux, homogènes et cohérents.

En plusieurs études parues dans ce Bulletin, nous nous sommes efforcé de déterminer le poids moléculaire de la plupart des métaux, en particulier à leur température de fusion et nous avons rassemblé, au cours de ce travail, les valeurs des chaleurs latentes de fusion, actuellement connues, des éléments chimiques. Si on traduit ces résultats numériques par un graphique obtenu en portant en abscisses les températures absolues, et en ordonnées, les valeurs correspondantes du rapport $\frac{\mathrm{ML}}{\mathrm{T}} = \mathrm{K}$, il apparaît que ce rapport est, en général, d'autant plus élevé que la température de fusion du métal considéré est elle-même plus basse : K, est non une constante, mais une fonction de T. Le lieu des points ainsi déterminés est une courbe qui tourne sa convexité vers l'axe des x et a l'allure générale des courbes de tensions de vapeur en fonction de la température. Il nous a paru naturel de la représenter par une équation de la forme de celle d'A. Dupré :

$$\log \mathrm{K} = \frac{m}{\mathrm{T}} + n \log \mathrm{T} + z$$

les symboles log désignant des logarithmes vulgaires.

Pour calculer les constantes m, n et z de cette équation, nous avons choisi particulièrement trois valeurs de : $\mathrm{K} = \frac{\mathrm{ML}}{\mathrm{T}}$ qui nous ont paru les mieux déterminées et qui correspondaient à des valeurs de la température absolue T suffisamment espacées et nous avons trouvé ainsi :

$$m = +0,8058$$

$$n = -0,28506$$

$$z = -1,20096$$

(1) *Trans. chem. Soc.*, 1902, t. **81**, p. 1233.
(2) *Beiblätter*, 1905, t. **29**, p. 623.

On a donc :

$$\log K = \frac{0,8058}{T} - 0,28506 \log T + 1,20096$$

Le tableau suivant permet la comparaison des valeurs expérimentales de $\frac{ML}{T}$ et des valeurs correspondantes de K, données par la formule précédente. Nous indiquons dans la 1re colonne de ce tableau les poids moléculaires M des métaux à leur point de fusion, tels que nous les avons déterminés dans nos études précédentes ; dans la 2e colonne, les valeurs L de la chaleur latente de fusion et dans la 3e les températures absolues de fusion T. Il est à remarquer que si T est connu avec une exactitude satisfaisante, on ne peut en dire autant de L dont les valeurs obtenues sur un métal déterminé sont parfois bien différentes suivant les expérimentateurs ; nous avons essayé de faire un choix critique des nombres donnés et nous avons fait suivre le résultat choisi du nom de l'auteur de la détermination adoptée :

	M	L	T	$\frac{ML}{T}$	K	$\frac{ML}{T} - K$
Mercure	279,3	2,84 (Person)	234,2	3,38	3,38	0
Thallium	204,0	7,38 (Roos)	574,7	2,61	2,605	0
Cadmium	112,4	13,66 (Person)	594,0	2,58	2,58	0
Plomb.........	280,0	5,37 (Person)	600,4	2,50	2,57	−0,07
Zinc..........	65,38	26,5 (Lascenko)	692,4	2,50	2,47	+0,03
Argent	107,88	24,72 (Pionchon)	1233,5	2,16	2,09	+0,07
Or	197,2	14,7 (Ludwik)	1336,0	2,16	2,04	+0,12

Broniewski (1), admettant que pour les éléments monoatomiques le coefficient de dilatation est proportionnel à la somme de la température absolue de fusion et de la température absolue du corps, est arrivé à cette conclusion que l'aluminium, le cuivre, le palladium et le platine, en particulier, sont monoatomiques à leur point de fusion. Et l'auteur ajoute : « le fer et le nickel semblent être « biatomiques jusqu'à une certaine température (830° pour le fer « et 370° pour le nickel), où ils changent de structure en devenant « monoatomiques, ce changement de structure est accompagné « d'une modification profonde de presque toutes les propriétés « physiques (pouvoir magnétique, résistance, chaleur spécifique « dilatation) ».

Adoptant ces conclusions, nous avons pu former le tableau suivant :

(1) *Loc. cit.*, p. 289.

	M	L	T	$\frac{ML}{T}$	K	$\frac{ML}{T} - K$
Aluminium....	27,1	80,0 (Pionchon)	931,8	2,32	2,27	+0,05
Cuivre........	63,57	43,3 (Richards)	1356,0	2,01	2,03	−0,02
Nickel..........	58,57	56,0 (Wüst)	1725,0	1,90	1,90	0
Fer............	55,84	59,0 (Schmidt)	1803,0	1,82	1,87	−0,05
Palladium.....	106,7	34,2 (Ludwik)	1822,0	2,00	1,87	+0,13
Platine........	195,2	23,7 (Ludwik)	2028,0	2,28	1,81	+0,47

Si on parcourt la dernière colonne des tableaux précédents donnant l'écart entre les valeurs de $\frac{ML}{T}$ calculées à l'aide des données expérimentales et celles de K fournies par notre formule, on observe que cet écart, tantôt positif, tantôt négatif, est toujours très faible en valeur absolue : la concordance est donc très satisfaisante. Seul, le platine donne une différence notable ; il faut observer que cette différence est positive et, à lui donner un sens rigoureux, elle nous conduirait à admettre pour le poids moléculaire de ce métal, un nombre plus petit que son poids atomique ; il est donc vraisemblable d'admettre uue erreur, d'ailleurs légère et de l'ordre des défaillances expérimentales, dans la détermination soit de la température absolue de fusion, soit plutôt de la chaleur latente de fusion. On sait d'ailleurs les difficultés des mesures précises aux températures élevées et la nature des erreurs que ces mesures comportent.

Les métaux alcalins nous ont fourni des résultats aberrants que voici :

	M	L	T	$\frac{ML}{T}$	K
Sodium.............	23,0	27,33 (Rengade)	371,0	1,69	2,95
Potasssium..........	39,1	14,63 —	336,5	1,70	3,04
Rubidium...........	85,45	6,15 —	312,0	1,68	3,11
Cœsium.............	132,8	3,766 —	301,5	1,66	3,14

Il apparaît donc que les molécules de ces métaux sont sensiblement biatomiques à leurs températures de fusion. Cette conclusion est en contradiction avec celle que nous avons précédemment formulée, à savoir que les molécules du sodium et du potassium sont monoatomiques dans un large intervalle de température compris entre leurs points d'ébullition et leurs points de fusion et même au dessous. Récemment Scott (1), déterminant les tensions de

(1) *Phil. Mag.*, 1924, t. 47, p. 32 à 50.

vapeur du Cœsium et du Rubidium entre 50 et 130°, a montré, par l'utilisation de l'équation de Clapeyron et de la règle de Trouton, que les molécules de ces corps étaient monoatomiques, au moins à leurs températures d'ébullition. Sans vouloir rechercher les raisons de cette anomalie, nous nous bornerons à signaler une singularité nouvelle à l'actif des métaux alcalins.

Les métalloïdes proprement dits et les métaux-métalloïdes : Antimoine, Bismuth et Etain paraissent bien obéir à la règle que nous venons de signaler pour les métaux : ici encore, on observe que $\frac{ML}{T}$ croît lorsque la température T décroît, mais les constantes de l'équation de Dupré sont nettement différentes de celles que nous avons indiquées plus haut. Malheureusement, l'absence de données numériques certaines ne nous a pas permis de trouver ici des vérifications numériques étendues.

Regnault en 1849, Fabre et Silbermann en 1853, ont bien déterminé les chaleurs latentes de fusion du brome et de l'iode, mais ces déterminations sont restées isolées et par conséquent sans contrôle. Si, pour le chlore, la détermination de L est plus récente, il faut reconnaître qu'il est bien difficile d'éliminer toute cause d'erreur dans une recherche de ce genre, effectuée à la température de — 101° centigrades. Nous n'avons trouvé dans la littérature chimique aucune détermination expérimentale de la chaleur latente de fusion du sélénium et du tellure. Enfin, des modifications allotropiques, concomitantes de phénomènes thermiques, sont susceptibles d'apporter une perturbation dans les résultats obtenus avec le soufre et le phosphore.

Ajoutons que nous manquons le plus souvent de renseignements précis sur la condensation moléculaire des métalloïdes proprement dits, exception faite pour l'iode, à leurs points de fusion. Seuls, l'antimoine, le bismuth et l'étain, nous permettaient d'établir avec quelque précision la forme de la fonction K, mais il ne nous restait plus guère d'éléments de contrôle ou de possibilité de vérification et le problème perdait tout intérêt.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 34. — Chlorazotures de phosphore; par H. ROSSET.

(25.2.1925.)

La substitution, dans la molécule PCl^5, d'un atome d'azote à trois de chlore donne $PNCl^2$ ou chlorazoture de phosphore. Elle a été étudiée et réalisée, entre autres, par Wichelhaus, Liebig, Wohler, Gerhardt, Laurent, Gladstone, Stokes, Besson et Rosset (1), à partir, soit de la combinaison ammoniacale $PCl^5.8NH^3$, soit du

(1) Wichelhaus, *D. ch. G.*, t. **3**, p. 163; Wohler, *Lieb. Ann.*, t. **11**. p. 146; Gerhardt, *Ann. Chim* (3), t. **18**, p. 204; Laurent, *C. R.*, t. **31** p. 356; Gladstone, *Chem. Soc. Quart. J.*, t. **2**, p. 121; t. **3**, p. 137; Stokes, *D. ch. G.*, t. **28**, p. 437; Besson, *C. R.*, t. **114**, p. 1480; Besson et Rosset *C. R.*, t. **146**, p. 1149.

mélange PCl^5 et NH^4Cl, par chauffage à l'air libre, ou en vase clos. En plus du chlorazoture, il se forme du phosphame (PN-NH).

La séparation des deux produits est obtenue par dissolution dans des solvants organiques ou par distillation ou sublimation sous pression réduite de $PNCl^2$, qu'un lavage à l'eau a purifié de toutes traces de produits de départ.

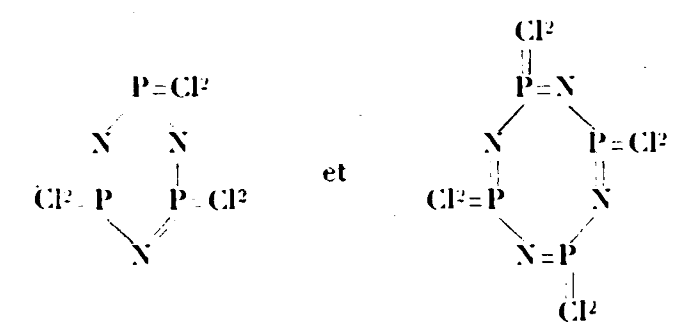
Wichelhaus n'a obtenu qu'un seul chlorazoture, le trimère $(PNCl^2)^3$, lui attribuant la formule :

P = Cl²
|
N
/ \
Cl² = P-N——N-P = Cl²

Stokes, par contre, indique tout un ensemble de $(PNCl^2)^n$, séparables par distillation sous pression réduite :

	Point de fusion	Temp. d'ébull. sous 12 mm.	Temp. d'ébull. sous 760 mm.
$(PNCl^2)^3$..........	114°	127°	265°2
$(PNCl^2)^4$..........	123,5	188	328,5
$(PNCl^2)^5$..........	41	223,5	»
$(PNCl^2)^6$..........	91	261	»
$(PNCl^2)^7$..........	»	290	»

Stokes (1) donne pour $(PNCl^2)^3$ et pour $(PNCl^2)^4$ les formules :



Le produit principal de la réaction est $(PNCl^2)^3$ (rendement par kgr. de PCl^5, 90 à 100 gr. en opérant à l'air libre et 300 à 320 gr., en tubes scellés).

Bien que constitué par des éléments exclusivement minéraux $(PNCl^2)^3$ possède des propriétés physiques et organoleptiques, qui rappellent celles des produits organiques ; il se présente, après cristallisation dans divers solvants (benzène, éther sulfurique, ligroïne, chloroforme, tétrachlorure de carbone, etc.) ou après sublimation sous pression réduite (130° sous 20 mm.) en magnifiques cristaux du système rhomboédriques (2), fondant à 114° et

(1) STOKES, *Central Blàtt.*, 1897, t. **1**, p. 14.

(2) TASSIN, *Am. chem. J.*, T. **19**, p. 782 ; GROTH, *Chem. Kryst.*, 1905, t. 1, p. 289

distillant à 127° sous 12 mm. Dans l'étude des propriétés chimiques de $(PNCl^2)^3$, Stokes (1) a obtenu $P^3N^3Cl^4(OH)^2$: (chlorhydrine), $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$: (chloramide) et $P^3N^3O^6H^6$: (acide trimétaphosphinique). Hoffmann (2), par action de l'aniline et des toluidines, a identifié $[PN(NH.C^6H^5)^2]^3$, $[PN(NH.C^6H^4.CH^3)^2]^3$. Couldridge (3), par action de la phénylhydrazine $[PN(NH.NH.C^6H^5)^2]^3$, de la pipéridine $[PN(NC^5H^{10})^2]^3$. Il signale son échec, dans le remplacement des Cl du $(PNCl^2)^3$, par du CN ou des radicaux alcoyles (action de $(C^2H^5)^2Zn$).

J'ai publié, en collaboration avec M. le Professeur Besson (4), l'action du gaz ammoniac, de l'ammoniaque liquide, de l'ozone, de l'anhydride sulfurique et du peroxyde d'azote.

Estimant que le chlorazoture de phosphore pouvait donner, en chimie organique, d'autres résultats intéressants, soit par l'action des Cl^2, soit par celle de la triple liaison $P \equiv Az$, j'ai orienté mes recherches vers les organomagnésiens de M. Grignard (ceci à l'indication de MM. les Professeurs Guyot et Courtot) et vers les composés ayant un H remplaçable par un métal (par ex. alcools, acétylacétone, fluorène, etc.).

Action de $(PNCl^2)^3$ sur les organomagnésiens.

M. le Professeur Blaise (5) a montré, dans les réactions des nitriles sur les organomagnésiens, le rôle de la triple liaison $C \equiv N$. M. le Professeur Grignard (6) et M. Bellet (7) ont défini, dans l'action du chlorure de cyanogène, sur les mêmes composés, celui de l'atome de Cl et de la triple liaison. — $(PNCl^2)^3$ présenterait-il les mêmes propriétés? Donnerait-il sur les organomagnésiens la réaction des Cl et les produits d'addition dus à la scission de la triple liaison? Soit en envisageant, pour plus de simplicité, la formule monomère :

(A) $$PNCl^2 + 2RMgX = PNR^2 + 2MgXCl$$

(B) $$PNCl^2 + RMgX = Cl^2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{P}}{=}N{-}MgX$$

(C) $$PNCl^2 + 2RMgX = Cl^2{=}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{P}}}}{-}N\begin{cases}MgX\\ MgX\end{cases}$$

ces complexes pouvant réagir, à leur tour, sur deux molécules de

(1) STOKES, *D. ch. G.*, t. **28**, p. 437; *Central Blatt.*, 1895, t. **1**, p. 1000.
(2) HOFFMANN, *Bull. Soc. Chim.*, nouv. série, t. **44**, p. 374.
(3) COULDRIDGE, *Bull. Soc. Chim.*, nouv. série, t. **50**, p. 535.
(4) BESSON et ROSSET, *C. R.*, t. **143**, p. 37; t. **146**, p. 1149.
(5) BLAISE, *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 38-279.
(6) GRIGNARD, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 388.
(7) BELLET, *Thèse de Doctorat*, Nancy, 1912, p. 53. — GRIGNARD et BELLET, *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 44.

RMgX et peut-être, aussi, à l'hydrolyse, remplacer leurs Cl par des OH.

J'ai expérimenté sur le bromure de phénylmagnésium. Dans le présent mémoire, j'indiquerai seulement les résultats de la réaction A, me proposant de montrer ultérieurement, le rôle de la triple liaison et l'action de $(PNCl^2)^3$ sur les produits précités.

Le bromure de phénylmagnésium a été obtenu par la technique de M. le Professeur Grignard et $(PNCl^2)^3$, préparé à partir du mélange PCl^5 et NH^4Cl par le procédé Besson-Rosset (1). La pureté du produit obtenu, vérifiée par son point de fusion (114°), sa température d'ébullition : (137° sous 15 mm.) et par sa cryoscopie dans le benzène (P. M. = 377, théorie 348).

A la température de 110-115°, en atmosphère d'hydrogène, ces deux produits étant dissous dans le toluène anhydre (1 mol. $PNCl^2$ pour $4C^6H^5MgBr$), il se forme lentement une matière blanchâtre insoluble, dont la totalité n'est obtenue qu'après environ 8 heures de chauffage (son étude sera indiquée prochainement).

La solution toluénique donne, après hydrolyse par l'eau glacée et HCl 1/10, lavage à l'eau, séchage et filtration, puis concentration sous pression réduite, une masse huileuse verdâtre, qui cristallise, après plusieurs traitements au benzène, en beaux prismes incolores, fondant à 232°. (Très solubles à chaud dans le benzène, le chloroforme, peu solubles dans l'alcool, l'acide acétique.) Un épuisement à l'éther de pétrole (P. E. 50-70°) les purifie de toute trace de $PNCl^2$. (Rendement 25 gr. environ pour 116 gr. de chlorazoture.) L'analyse qualitative indique dans ce produit (P. F. 232°) le carbone, l'azote, le phosphore; mais, par contre, l'absence d'halogène et d'oxhydrile (réaction négative sur un organomagnésien).

L'analyse quantitative donne 71.94 0/0 de carbone, 5.21 0/0 d'hydrogène, 7.18 d'azote et 15.37 0/0 de phosphore; la théorie pour $PN(C^6H^5)^2$ étant : carbone 0/0 : 72.36, hydrogène 0/0 : 5.02, azote 0/0 : 7.03, phosphore 0/0 : 15.57. La combustion totale du carbone et l'oxydation du phosphore sont difficiles :

Dosage du carbone. — Mat., 0,3143; CO^2, 0,8291; C 0/0, 71.94.

Dosage de l'hydrogène. — Mat., 0,3143; H^2O, 0,1475; H 0/0, 5,21.

Dosage de l'azote. — Mat., 0,4387; Nc^3, 26,8 à 10°. Pression atmosphérique 752 mm. à 14°. N 0/0, 7.18.

Dosage du phosphore. — Oxydation par NO^3H fumant et ClO^3K ou par CrO^3 (2) ou par calcination au CO^3Na^2 et MgO en atmosphère d'O et transformation en $P^2O^7Mg^2$. Mat., 0,388; $P^2O^7Mg^2$, 0,214; P 0/0, 15.37.

La cryoscopie dans le benzène, puis dans le camphre (3), donne, pour le poids moléculaire, les valeurs 570 (benzène) et 660 (camphre), la théorie indiquant pour la formule trimère 597.

Ces déterminations permettent, je crois, de conclure à l'obten-

(1) BESSON et ROSSET, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 37.
(2) MUSSINGER, *D. ch. G.*, 1888, p. 2916.
(3) JOUNIAUX, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1912, t. **11**, p. 723.

tion (1) de $[PN(C^6H^5)^2]^3$ et de lui attribuer, en déduction des formules de Wichelhaus et de Stokes relatives à $(PNCl^2)^3$, les constitutions :

```
                                                    C6H5   C6H5
          C6H5-P-C6H5                                   \  /
               |                                         P
               N                                       /  \\
C6H5          / \         C6H5        ou              N    N
     \P-N------N-P/                          C6H5     ||    |    C6H5
C6H5/              \C6H5                         \P        P/
                                             C6H5/   \   //  \C6H5
                                                       N
```

$(PNCl^2)^3$ n'étant nullement dépolymérisé. Stokes (2), Hoffmann (5) et Couldridge (6) ont également admis des formules trimères pour les résultats de leurs recherches. Or, R. Schenk et G. Römer (*D. ch. G.*, 1921 ; n° 8, p. 1343) (2), reprenant l'action de $(PNCl^2)^3$ et de $(PNCl^2)^4$ sur les amines aromatiques et la pipéridine, déclarent obtenir des combinaisons, absolument identiques, pour les dérivés du tri et du tétrachlorazoture et en concluent, d'après les cryoscopies dans le camphre, à l'obtention de dérivés monomères, et, par suite, à la dépolymérisation des chlorazotures de phosphore.

De plus, ils ont fait réagir le chlorazoture sur la pyridine. La pyridine anhydre ne réagit pas ; mais en l'humidifiant (1 mol. d'eau par atome de Cl, de $PNCl^2$) ils ont obtenu une combinaison de l'acide trimétaphosphinique et de la pyridine $(PNO^2H^2NC^5H^5)$, dont la cryoscopie a été impossible, par suite de la grande altérabilité de ce sel.

En vue d'obtenir de meilleurs rendements, dans la préparation des chlorazotures de phosphore, ces auteurs, après des essais en autoclave sur le mélange PCl^5 et NH^4Cl aux usines F. Bayer et Cie, donnent leur préférence à la technique de réaction à 130°, du NH^4Cl sur PCl^5 dissous dans le tétrachloréthane; technique dont ils déclarent les rendements excellents en $(PNCl^2)^3$ et en $(PNCl^2)^4$. Il me sera donc possible, par la suite, d'expérimenter sur le $(PNCl^2)^4$, que mon procédé de préparation, ainsi que l'un de ceux de Stokes (3), ne produisait qu'en très petites quantités comparativement au $(PNCl^2)^3$.

N° 35. — Électrolyse des sels alcalins de l'acide acétique en dissolution dans l'alcool méthylique; par J. SALAUZE.

(24.2.1925).

On sait que lorsqu'on électrolyse une solution aqueuse d'un sel alcalin de l'acide acétique, l'anion $CH^3\overline{COO}$ se porte à l'anode, perd sa charge et est susceptible de donner les réactions suivantes :

(1) Rosset. *C. R.*, 1925, t. 180, p. 750.
(2) Postérieurement au début de mes recherches.
(3) Stokes, *Am. chem. J.*, t. 17, p. 279.

A. Réaction sur l'eau conduisant à la régénération d'acide acétique et à un dégagement d'oxygène :

$$2CH^3C\overline{OO} + H^2O = 2F = 2CH^3COOH + O$$

B. Perte du groupement CO^2; les deux radicaux CH^3- ainsi libérés s'unissent deux à deux pour former l'éthane :

$$2CH^3C\overline{OO} + 2F = 2CO^2 + CH^3\text{-}CH^3$$

c'est la réaction découverte par Kolbe en 1849 (1).

C. Perte d'un groupement CO^2 et soudure du radical CH^3- au radical CH^3COO- ; cette réaction conduit à l'acétate de méthyle :

$$2CH^3C\overline{OO} + 2F = CO^2 + CH^3COOCH^3$$

D. Formation d'éthylène suivant la réaction :

$$4CH^3C\overline{OO} + 4F = 2CH^3COOH + 2CO^2 + CH^2 = CH^2$$

Il faut de plus signaler une conséquence de la réaction A.

E. Réactions d'oxydation dues au dégagement d'oxygène qui s'effectue suivant la réaction A.

Les acides gras monobasiques donnent des réactions analogues. Toutefois une remarque s'impose : Lorsqu'on électrolyse l'acide acétique, l'éthylène formé provient d'une réaction entre quatre radicaux CH^3COO- ; lorsqu'on électrolyse les homologues supérieurs de l'acide acétique, le carbure éthylénique formé provient d'une réaction entre deux radicaux RCOO :

$$2RCH^2CH^2C\overline{OO} + 2F = RCH^2\text{-}CH^2COOH + RCH = CH^2 + CO^2$$

donc, si certains homologues de l'acide acétique donnent des quantités parfois considérables de carbures éthyléniques, par contre, l'acide acétique donne très peu d'éthylène.

L'acide acétique, peu ionisé, offre une grande résistance au passage du courant, aussi on électrolyse ses sels alcalins qui sont bons conducteurs. On trouve de nombreuses études sur cette électrolyse, j'en retiendrai deux : d'abord le travail dans lequel T. S. Murray (2) étudie l'influence de la température, de la concentration en sel et de la densité anodique de courant; puis le mémoire de Foerster et Piguet (3), où est examinée l'influence du matériel anodique. Dans ce qui suit, je comparerai les résultats obtenus par ces chercheurs dans l'électrolyse en milieu aqueux, à mes propres résultats obtenus par électrolyse en milieu méthylique.

Pour mes électrolyses, j'ai utilisé comme solvant, non l'eau, mais l'alcool méthylique qui s'est montré très bon ionisant. Dans ces conditions, la réaction A ne pouvait exister, mais pouvait être remplacée par la réaction analogue :

$$A' : \quad 2CH^3C\overline{OO} + 2CH^3OH + 2F = 2CH^3COOCH^3 + H^2O + O$$

(1) KOLBE. *Lieb. Ann.*, 1849, t. 69, p. 279.
(2) MURRAY. *J. chem. Soc.*, 1892, t. 61, p. 1036.
(3) FOERSTER et PIGUET. *Zeit. f. Elek.*, 1904, t. X, p. 729.

qui conduit à la formation d'acétate de méthyle et à un dégagement d'oxygène. Je n'ai jamais trouvé d'oxygène dans les gaz dégagés par l'électrolyse. Au reste, cet oxygène formé à l'anode avait de grandes chances d'être intégralement utilisé pour oxyder le solvant avec formation de formaldéhyde et d'acide formique, car, d'après Elbs et Brunner (1), l'alcool méthylique est un excellent dépolarisant anodique. Je n'ai jamais pu mettre en évidence la formaldéhyde et l'acide formique, je suis donc porté à conclure qu'il ne se produit pas de réaction suivant l'équation A', en d'autres termes, l'ion $CH^3\overline{COO}$ ne réagit pas sur le solvant.

J'ai cherché à voir de quelle façon la substitution de l'alcool méthylique à l'eau modifiait les réactions B, C, D.

II. — Mode Opératoire.

J'ai effectué les électrolyses dans un flacon d'environ 300 cc. de capacité, fermé par un bouchon laissant passer un thermomètre, un tube à dégagement et les électrodes. Je n'ai pas utilisé de vase poreux séparant l'anode de la cathode, cela pour éviter tous les inconvénients qui sont dus à l'usage d'un vase poreux (augmentation de la résistance, difficultés de refroidissement, formation de produits basiques dans le compartiment cathodique.....). J'ai toujours utilisé comme cathode un fil d'or entourant l'anode et placé très près de celle-ci. Le flacon était entièrement placé à l'intérieur d'un vase et refroidi par circulation d'eau. Le tube à dégagement conduisait les gaz dans un petit flacon laveur à acide sulfurique qui retenait les vapeurs d'alcool méthylique et d'acétate de méthyle. A la sortie du flacon laveur, les gaz étaient dirigés sur une cuve à eau.

J'ai ainsi électrolysé les acétates de sodium, de potassium et d'ammonium, toujours en présence d'acide acétique libre, la concentration en sel restait ainsi toujours constante. Les gaz dégagés contenaient : 1° de l'hydrogène provenant des réactions cathodiques ; 2° du gaz carbonique (réactions B, C, D) ; 3° de l'éthane (réaction B) ; 4° de l'éthylène (réaction D). J'ai d'abord constaté que l'éthylène se formait en quantités infimes, cela en faisant passer les gaz dans une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone. J'ai obtenu une très faible quantité de bibromure d'éthylène — moins de 0,1 gr. — alors que si la réaction D s'était seule produite, j'aurai du avoir 76,2 gr. de bibromure d'éthylène (poids correspondant à 46,5 A. H.). Le rendement en éthylène est donc de l'ordre de 0.1 0/0. En solution aqueuse, on n'est d'ailleurs pas très sûr qu'il se forme de l'éthylène. Murray — qui est très affirmatif sur ce point — prétend n'en avoir pas trouvé. Bunge (2) affirme également qu'il ne s'en forme point, alors qu'au contraire, Pétersen (3) trouve que les 2 0/0 du travail anodique du courant sont utilisés pour former de l'éthylène. Mon

(1) Elbs et Brunner. *Zeit. f. Elek.*, 1900, t. VI, p. 604.
(2) Bunge. *J. soc. Chim. Russe*, t. 21, p. 538.
(3) Pétersen. *Zeit. f. Physik. chem.*, t. 33, p. 108.

propre résultat, m'autorisait à considérer comme négligeable la quantité d'éthylène existant dans les gaz. Voici, dès lors, comment j'ai opéré pour suivre la marche des électrolyses. Utilisant une intensité de courant connue et maintenue constante (grâce à l'excellente batterie d'accumulateurs de M. le professeur Giran, je pouvais maintenir l'intensité du courant rigoureusement constante), je recueillais pendant un temps connu le mélange des gaz (C^2H^6, H^2, CO^2) dans une éprouvette graduée, j'éliminais le gaz carbonique au moyen de soude, il ne me restait donc que de l'éthane et de l'hydrogène. L'application de la loi de Faraday m'indiquait la quantité d'hydrogène existant dans ce mélange, d'où, connaissance du volume V d'éthane dégagé, L'application de la loi de Faraday m'indiquait également le volume V' d'éthane qui se serait dégagé si la réaction B se produisait seule. Le rendement en éthane m'était donné par le rapport :

$$R \text{ éthane} = \frac{V}{V'}$$

Cette façon d'opérer n'est correcte que si l'éthylène ne se forme pas ou se forme en quantités très minimes (condition réalisée) et que si l'hydrogène qui se dégage correspond à la quantité théorique. Cette deuxième condition était réalisée, car, même en fin d'électrolyse, le seul corps pouvant jouer le rôle de dépolarisant : l'acétate de méthyle existait en proportion très minime (inférieure à 1 0/0) dans l'électrolyse. De plus, la cathode utilisée avait une faible surface et était en or : métal jouissant d'une très faible surtention cathodique et par suite, peu favorable pour opérer des réductions électrolytiques.

Connaissant le rendement en éthane, j'en déduisais facilement le rendement en acétate de méthyle :

$$R_{\text{acétate de méthyle}} = 1 - R_{\text{éthane}}$$

Il ne m'a pas été possible de contrôler ce rendement en acétate de méthyle, cet éther se formant en quantités minimes et une partie passant par évaporation dans l'acide sulfurique du flacon laveur. J'ai toutefois constaté que la solution formée par addition d'acide chlorhydrique aux premières portions des produits obtenus par distillation des liquides électrolysés, avait une acidité faiblement croissante avec le temps; ceci indique une hydrolyse de l'acétate de méthyle se trouvant dans cette solution.

III. — Etude de l'électrolyse.

1° *Influence de la concentration en acide acétique.* — J'ai dit plus haut que j'électrolysais des mélanges d'acétates et d'acide acétique, ceci pour avoir une concentration constante en acétate; en effet, le cathion M se porte à la cathode, perd sa charge et réagit sur l'acide acétique pour régénérer l'acétate :

$$\overset{+}{M} + CH^3COOH - F = CH^3COOM + H$$

par suite, la concentration en acide acétique diminue. En poussant une électrolyse jusqu'à disparition de l'acide acétique contenn dans la solution, j'ai constaté que le rendement en éthane restait constant. Donc, le rendement en éthane est indépendant de la concentration en acide acétique.

2° *Température.* — En solution aqueuse, Murray a montré qu'une variation de température n'avait pas grande influence sur le rendement en éthane. Voici quelques résultats obtenus par Murray :

Température	0	17	50
Rendement 0/0 en éthane	83	80	69

Je n'ai pu faire varier la température dans d'aussi larges proportions; même en refroidissant à la glace, je n'ai pu descendre au-dessous de + 10 et, d'autre part, au-dessus de 25-30°, la vaporisation de l'alcool méthylique rendait les mesures incertaines. Dans l'intervalle 10–30°, je n'ai constaté aucune influence marquée de la température sur le rendement en éthane.

3°. *Influence de la concentration en acétate.* — En solution aqueuse — Murray est très affirmatif sur ce point — le rendement en éthane croît avec la concentration en acétate. Il a effectué une série d'électrolyses d'acétate de potassium à des concentrations diverses, ceci avec des électrodes en platine et une densité anodique de courant de 25 amp./dm². Voici quelques résultats :

CH^3CO^2K 0/0 en solution	60	49	27.5	19	6.7	3.58	1.84
Rendement 0/0 en éthane	79	77	75	74	68	60	50

L'influence de la concentration en acétate de potassium est donc indéniable. L'explication qu'en donne Murray est la suivante : la formation d'éthane exige la présence, en un même point, de deux radicaux CH^3COO-, on remplit cette condition en utilisant une grande densité anodique de courant et en utilisant aussi des solutions concentrées en acétate de potasse. Il me semble qu'il y a là une confusion ; car une augmentation de la concentration du sel se traduit, non pas par une augmentation de radicaux CH^3COO— au tour de l'anode, mais par une augmentation d'ions $CH^3\overline{\overline{COO}}$. J'ai étudié l'influence de la concentration en solution méthylique, voici quelques expériences. (Expér. I.)

Expérience I.

Electrolyse du mélange...	Acétate de potasse......	20gr
	Alcool méthylique.......	100
	Acide acétique..........	30

La solution est saturée en acétate de potasse.

Concentration en acétate de potasse...	$C_1 = 12$ 0/0
Anode en platine poli	$D_A = 23$ amp/dm²
Cathode : fil d'or....................	$I = 1$ ampère

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendement 0/0 en éthane
0......	8.8			
55......	9.0	15°	13.12	88.5
65......	9.15.	15	13.10	88.3
86......	9.05	15	18.12	88.5
97......	9.0	15	13.30	88.3
268......	8.75	15	13.03	87.1

Comme rendement moyen, on peut prendre :

$$R_m = 88.1 \ 0/0$$

On voit déjà qu'en milieu méthylique, le rendement en éthane est nettement supérieur aux rendements obtenus par électrolyse en solution aqueuse. (Expér. II.)

EXPÉRIENCE II.

Electrolyse du mélange... { Acétate de potasse...... 10gr ; Alcool méthylique...... 100 ; Acide acétique.......... 30

Même matériel anodique que dans Expér. I.

$D_a = 23$ atm/dm² $\quad$ $1 = 1$ ampère

Concentration en acétate de potasse..... $C_2 = 6$ 0/0

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en ethane
0......	11.7			
45......	11.7	16°0	13.27	90.7
63......	11.7	16.0	13.31	91.3
81......	11.5	16.0	13.31	91.3
90......	11.5	16.0	13.34	91.7
111......	11.5	16.0	13.31	91.3
171......	11.0	15.5	13.14	93.1
201......	11.0	15.5	13.41	92.7

On peut prendre comme rendement moyen :

$$R_m = 91.7 \ 0/0$$

Enfin, voici une troisième expérience effectuée avec une concentration encore moindre en acétate de potasse. (Expér. III.)

EXPÉRIENCE III.

Electrolyse du mélange... { Acétate de potasse...... 5gr ; Alcool méthylique...... 100 ; Acide acétique.......... 30 }

Même anode que dans I et II. $D_A = 23$ amp/dm² $I = 1$ amp.

Concentration en acétate de potasse...... $C_3 = 3$ 0/0

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en éthane
0......	16.0			
51......	16.0	16°0	13.43	93.0
74......	16.0	16.0	13.43	93.0
106......	15.5	16.0	13.40	92.5
157......	15.5	16.5	13.46	93.4
179......	15.0	16.5	13.49	93.8
217......	14.0	16.5	13.46	93.4

La moyenne de ces rendements est :

$$R_m = 93.2 \ 0/0$$

Le graphique suivant, où j'ai porté en abscisses, les concentra-

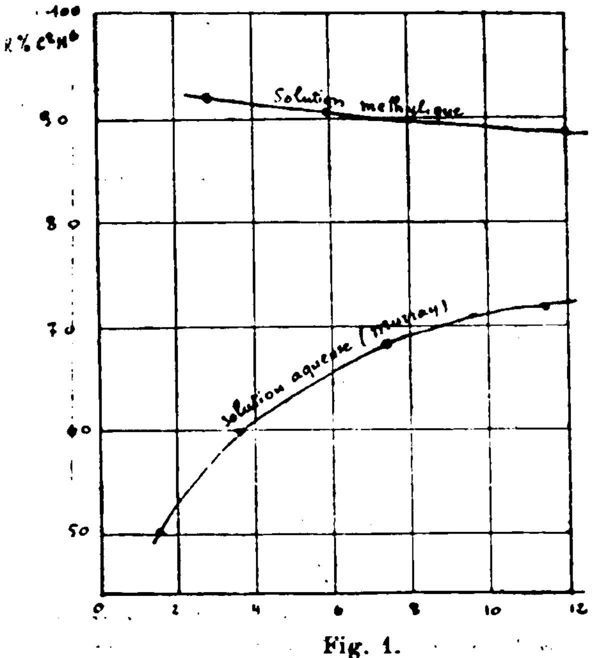


Fig. 1.

tions en acétate de potassium, et en ordonnées les rendements en éthane, montre nettement : 1° que les rendements sont plus élevés en solution méthylique qu'en solution aqueuse; 2° qu'alors, qu'en solution aqueuse, le rendement en éthane croît avec la concentration en acétate de potassium; en solution alcoolique, au contraire, le rendement en éthane augmente si l'on diminue la concentration en acétate de potasse.

4° *Influence de la densité anodique de courant.* — Il est évident que les bons rendements en éthane s'obtiendront en utilisant de fortes densités anodiques de courant. Ainsi, en solution aqueuse, en opérant avec une solution contenant 20 0/0 d'acétate de potassium, Murrey a obtenu :

D_A (en amp/dm²)..........	400	86.6	21.6	10
Rendement 0/0 en éthane..	87.6	86	74	69

Ces chiffres montrent qu'en solution aqueuse, le rendement en éthane croît lorsqu'on élève la densité anodique. En solution alcoolique, j'ai obtenu des résultats analogues, quoique moins accusés. Voici quelques expériences. (Expér. IV.)

EXPÉRIENCE IV.

Electrolyse du mélange... { Acétate de potasse...... 20gr; Alcool méthylique....... 100; Acide acétique.......... 30 }

$D_A = 46$ amp/dm²   I = 2 ampères

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en éthane
0......	13.6			
287......	13.0	22°	26.36	89.3
305......	12.75	22	26.36	89.3
327......	12.70	22	26.24	88.5
348......	12.5	22	26.24	88.5

La moyenne de ces rendements est :

$$R_m = 88.9\ 0/0$$

Enfin, voici une autre électrolyse faite avec une densité de courant encore plus élevée. (Expér. V.)

EXPÉRIENCE V.

Même liquide électrolysé que dans les expériences I et IV.

Anode : fil de platine $D_A = 100$ amp/dm²   I = 1 ampère

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en éthane
0......	14.0			
48.....	14.0	17°	13.24	90.2
69......	14.0	17	13.15	89.0
90......	13.7	17	13.24	90.2
108......	13.5	17	13.21	89.8
124......	13.5	17	13.15	89.0

La moyenne de ces rendements est :

$$R_m = 89.6 \ 0/0$$

Les expériences I, IV et V montrent que la densité anodique de courant influe — mais très faiblement — sur le rendement en éthane. En milieu méthylique, cette influence est moins accusée qu'en milieu aqueux. Le graphique ci-dessous permet de comparer les résultats obtenus en milieux méthylique et aqueux.

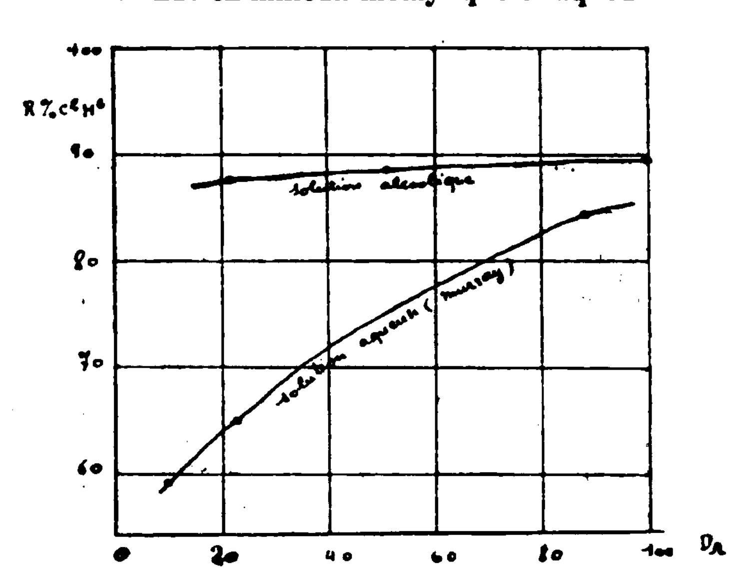


Fig. 2.

5° *Influence du cathion.* — A côté de l'acétate de potasse, j'ai également électrolysé de l'acétate de soude exempt d'eau. Voici quelques résultats obtenus avec ce sel. (Expér. VI.)

EXPÉRIENCE VI.

Electrolyse du mélange...	Acétate de soude	8gr,5
	Alcool méthylique.....	100
	Acide acétique........	30

Mêmes électrodes que dans I, II, III, IV.

$D_A = 23$ amp/dm² $I = 1$ ampère

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en éthane
0......	12.7			
56......	12.7	17°5	13.45	93.3
72......	12.6	17.5	13.49	93.8
142......	12.5	18.0	13.39	92.4
181......	12.5	18.0	13.49	93.8
208......	12.3	18.0	13.52	94.2
244......	12.3	18.0	13.52	94.2

Rendement moyen......... $R_m = 93.6$ 0/0

Dans cette expérience, la concentration en acétate de soude correspondait à la concentration en acétate de potasse de l'essai II.

Voici, également, une autre électrolyse, effectuée avec une concentration en acétate de soude, qui correspond à la concentration en acétate de potasse de l'expérience III. (Expér. VII.)

Expérience VII.

Electrolyse du mélange... { Acétate de soude...... 4g,2 ; Alcool méthylique..... 100 ; Acide acétique........ 30 }

Mêmes électrodes que dans I, II, III, IV, VI.

$D_A = 23$ amp/dm² $I = 1$ ampère

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en éthane
0......	16.0			
52......	16.0	19°5	13.75	97.7
62......	16.0	19.5	13.66	96.3
104......	15.5	19.5	13.47	93.7
118......	15.5	19.5	13.63	95.7
140......	15.5	19.5	13.63	95.7
168......	15.0	19.5	13.63	95.7
237......	14.5	19.5	13.59	95.2

Le rendement moyen de cette expérience est :

$$R_m = 95.7\ 0/0$$

La comparaison des expériences VI et VII nous montre que le rendement croît lorsque la concentration, en acétate de sodium, décroît. Pareil fait s'est produit, pour les électrolyses d'acétate de potasse. La comparaison des expériences II, III, VI, VII nous montre que l'électrolyse des solutions d'acétate de soude nous donne de meilleurs rendements en èthane que l'électrolyse des solutions d'acétate de potasse.

J'ai également électrolysé de l'acétate d'ammoniaque, je citerai simplement deux expériences faites avec ce sel. (Expér. VIII et IX.)

Expérience VIII.

Electrolyse d'une solution saturée d'acétate d'ammoniaque 120 gr. + 30 gr. d'acide acétique.

Même matériel que dans I, II, III, IV, VI, VII.

$D_A = 23$ amp/dm² $\qquad I = 1$ ampère

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en éthane
0......	7.2			
65......	7.2	11°	13.00	87.0
77......	7.2	11	13.00	87.0
109......	7.1	12	12.86	84.8
118......	7.1	12	12.90	85.3
127......	7.1	12	12.90	85.7

Rendement moyen...... $R_m = 85.9\ 0/0$

Expérience IX.

Electrolyse du mélange..... { Solution alcoolique saturée d'acétate d'ammoniaque.... 10cc ; Alcool méthylique... .... 100 ; Acide acétique............... 30gr

Même matériel que dans I, II, III, IV, VI, VII, VIII.

$D_A = 23$ amp/dm² $\qquad I = 1$ ampère

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en éthane
0......	12.5			
50......	12.5	19°5	13.60	95.3
68......	12.5	19.5	13.48	93.7
90......	12.5	19.5	12.52	94.2
105......	12.5	19.5	12.52	94.2
127......	12.2	19.5	13.46	93.5
165......	12.2	19.5	13.48	93.7

Rendement moyen...... $R_m = 94.1$ 0/0

La comparaison des expériences VIII et IX montre toujours que le rendement augmente lorsqu'on diminue la concentration en acétate d'ammoniaque.

6° *Influence de l'eau.* — Au début de mes expériences, je cherchais soigneusement à avoir le moins d'eau possible dans les électrolytes. J'utilisais comme solvant de l'alcool méthylique à 99°, exempt d'acétone, et de l'acide acétique, exempt d'eau; en outre, je desséchais les acétates soumis à l'électrolyse. J'ai cherché à voir quelle influence pouvait exercer l'eau sur le rendement en éthane; pour cela, j'ai effectué plusieurs expériences où j'ajoutais des quantités connues d'eau à l'électrolyse. Voici une expérience identique à l'expérience VI, sauf que j'ai ajouté 7 cc. d'eau à l'électrolyte. (Expér. X.)

Expérience X.

Mêmes caractéristiques que l'expérience VI.

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en éthane
0......	12.7			
Electrolyse sans addition d'eau.... $R_m = 93.6$ 0/0				
244......	11.2	addition de 7 cc. d'eau.		
288......	11.2	17°5	13.49	93.8
315......	11.2	17.5	13.49	93.8
331......	11.1	17.5	13.47	93.7
351......	11.0	17.5	13.42	92.8
371......	11.0	17.5	13.49	93.8
384......	11.0	18.0	13.50	94.1

Rendement moyen........ $R_m = 93.7$ 0/0

Comme on le voit, l'eau qui peut exister, en petites quantités dans les électrolytes, n'exerce aucune influence.

7° *Influence de la nature de l'anode.* — J'ai été très limité dans le choix de l'anode, car presque tous les métaux sont attaqués par les ions $CH^3C\overline{OO}$ et passent en solution.

D'après les études de Foerster et Piguet, la formation d'éthane, par électrolyse des solutions aqueuses d'acétates alcalins, ne peut être réalisée que si l'on utilise comme anodes des métaux qui possèdent un potentiel anodique élevé. Le meilleur rendement a été obtenu par emploi d'anodes soit en platine poli, soit en iridium. Avec les autres métaux, il se produit presque exclusivement la réaction A : dégagement d'oxygène. Suivant le potentiel anodique du métal utilisé, l'oxygène dégagé est plus ou moins actif, c'est-à-dire produit des réactions d'oxydation plus ou moins considérables. Voici les résultats obtenus par Foerster et Piguet, relatifs aux rendements en éthane :

Platine poli : 76 0/0.
Iridium : 74 0/0.
Palladium, fer poli, platine platiné ayant subi une polarisation. cathodique : néant.

Outre le platine poli, j'ai essayé d'utiliser le fer, mais il est si rapidement passé en solution que je n'ai pu faire aucune mesure. J'ai ensuite essayé l'or qui passe également en solution, mais d'une façon beaucoup plus lente. J'ai pu faire quelques mesures. (Expér. XI.)

EXPÉRIENCE XI.

Electrolyse du mélange... { Acétate de potasse...... 10gr / Alcool méthylique....... 100 / Acide acétique.......... 30 }

Anode : fil d'or $D_A = 23$ amp/dm² Cathode : Pt $I = 1$ ampère

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en éthane
0......				
22......	9.0	14°	9.65	38.6
40......	9.0	14	10.13	45.5
55......	9.0	14	10.13	45.5
70......	9.0	14	9.21	32.3
90......	8.9	14	8.92	28.2
115......	8.9	14	8.58	23.3

Comme on le voit, les rendements sont déplorables, pourtant, en solution aqueuse, l'or est un des métaux qui présentent les plus

forts potentiels anodiques et d'après Carrara (1), le classement des métaux par ordre de tensions — classement effectué en solutions aqueuses — serait conservé en solvant méthylique.

J'ai également utilisé une anode faite avec une baguette de charbon pour arc électrique. Cette anode a été extrêmement peu attaquée. Voici les résultats obtenus. (Expér. XII.)

Expérience XII.

Electrolyse du mélange..... { Solution méthylique saturée d'acétate d'ammoniaque.... 120gr ; Acide acétique.............. 30 }

Anode en charbon : $D_A = 10$ amp/dm² $I = 1$ ampère

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en éthane
0......	5.8			
220......	11.5	20°	12.82	81.2
245......	12.0	20	12.89	85.2
282......	12.7	20	12.86	84.8
299......	13.5	20	12.77	83.4
337......	14.0	20	12.77	83.4
370......	14.0	20	12.79	83.8

Rendement moyen .... $R_m = 84.1$ 0/0

Si on compare ce rendement moyen au résultat donné par l'expérience VIII (85,9), on voit que le rendement reste sensiblement le même si on remplace le platine par le charbon comme anode.

Dans cette expérience XII, il faut noter l'augmentation de la tension aux bornes avec le temps, ceci indique surement une modification de l'anode, car dans les autres expériences, la tension aux bornes restait constante.

J'ai enfin utilisé comme anode un fil de platine platiné. Foerster et Piguet distinguent deux formes de platine platiné suivant que ce métal a subi au préalable une polarisation anodique ou, au contraire, une polarisation cathodique. Je ne m'explique pas cette différence car une lame de platine platiné ayant subi une polarisation cathodique doit être vite modifiée, si on l'utilise comme anode. Cependant avec une telle anode polarisée cathodiquement au préalable, ils n'obtiennent pas d'éthane. L'ion $CH^3\overline{COO}$ après s'être déchargé sur une telle anode ne réagit que sur l'eau suivant la

(1) Carrara. *Atti. d. R. Ac. dei Lincei.*, 1906. p. 228.

réaction A. Voici les résultats qu'ils obtiennent avec une anode en platine platiné ayant subi une polarisation anodique préalable :

$D_A = 18$ amp/dm²

Temps (en minutes).........	35	45	70	100	140	190
Rendements 0/0 en éthane...	16	31	22	9.5	7	8.5

Comme on le voit, le rendement en éthane est très faible et très variable. J'ai platiné un fil de platine en l'utilisant comme cathode dans l'électrolyse d'une solution contenant 3 0/0 de chlorure de platine et 0,025 0/0 d'acétate de plomb. Pendant cette électrolyse, de l'hydrogène s'est dégagé sur le fil de platine. Par suite, dans l'esprit de Foerster et Piguet, le dit fil a subi une polarisation cathodique. J'ai utilisé le fil ainsi platiné comme anode pour l'électrolyse suivante. (Expér. XIII.)

Expérience XIII.

Electrolyse du mélange...
- Acétate de potasse...... 20gr
- Alcool méthylique 100
- Acide acétique.......... 30

Anode Pt platiné : D_A 100 amp/dm² Cathode : fil d'or I = 1 amp.

Temps (en minutes)	Tension aux bornes (en volts)	Température	Cm³ de gaz ($C^2H^6 + H^2$) dégagés par minute et ramenés à 0° et 760mm	Rendements 0/0 en éthane
0......	13.0			
12.....	13.0	15°	12.38	77.8
68......	13.0	15	12.35	77.4
99......	12.8	15	12.35	77.4
131......	12.7	15	12.44	78.8
197......	12.6	15	12.44	78.8
214......	12.5	15	12.38	77.8

Rendement moyen .... $R_m = 78.0$ 0/0

Si on compare ce rendement moyen au résultat donné par l'expérience V (89.6 0/0), on voit qu'il n'est pas avantageux de remplacer le platine poli par le platine platiné. Mais si on compare avec les résultats de Foerster et Piguet, on voit qu'en utilisant du platine platiné comme anode, les rendements obtenus en milieu aqueux et en milieu alcoolique ne sont nullement comparables. Ce résultat n'a rien de surprenant, car, en milieu aqueux, les deux réactions qui sont en présence, sont les réactious A et B. En milieu alcoolique au contraire, la réaction A (ou A') ne se produit pas. Par suite, l'emploi de platine platiné ne donne pas — comme en solution aqueuse — des rendements en éthane déplorables.

Conclusions

1° La présence d'acide acétique libre n'a aucune influence sur le rendement en éthane;

2° La température ne semble avoir également aucune influence;

3° Le rendement est augmenté si on diminue la concentration en acétate;

4° Le rendement croît légèrement lorsqu'on élève la densité anodique du courant;

5° Le métal qui convient le plus comme anode est le platine poli. Le platine platiné donne des rendements inférieurs d'environ 10 0/0. On peut également utiliser une anode en charbon;

6° Le sel qui semble le mieux convenir est l'acétate de sodium, les acétates de potassium et d'ammonium donnent des rendements légèrement inférieurs;

7° On obtient un rendement de 95 0/0 en éthane par électrolyse d'une solution diluée (3 0/0) d'acétate de sodium dans l'alcool méthylique. La présence de faibles quantités d'eau ne modifie pas le rendement.

Si on compare les électrolyses effectuées en milieu aqueux et en milieu méthylique, on constate :

1° En milieu méthylique, les phénomènes d'oxydation sont évités;

2° La nature de l'anode (à condition que celle-ci ne soit pas attaquable) a beaucoup moins d'iulluence en milieu méthylique qu'en milieu aqueux;

3° le rendement en éthane est plus élevé en milieu méthylique, où il atteint 95 0/0, qu'en milieu aqueux où il n'atteint que 85 0/0.

Je me propose de poursuivre les électrolyses en milieu méthylique et de voir les résultats que peuvent donner, non seulement les homologues de l'acide acétique, mais encore les acides aromatiques et les acides contenant dans la molécule d'autres fonctions que la fonction acide.

Laboratoire d'Electrochimie de l'Université de Toulouse.

N° 36. — Sur l'échange des groupements fonctionnels entre deux molécules. Passage de la fonction alcool à la fonction aldéhyde et inversement; par A. VERLEY.

(15.3.1925.)

En 1906, Titschenko généralisant la réaction de Claisen (action des alcoolates alcalins sur l'aldéhyde benzoïque) réussit à obtenir par l'emploi de l'éthylate d'aluminium, une excellente méthode de condensation des aldéhydes qui s'unissent molécule à molécule suivant l'équation :

$$2R\text{-}COH = R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}R \quad (1)$$

Le mode opératoire préconisé par l'auteur consiste à additionner l'aldéhyde de quelques centièmes d'éthylate d'aluminium. On chauffe

pendant un certain temps, jusqu'à ce que la condensation soit complète.

Nous avons observé que si, au lieu d'opérer avec l'éthylate d'aluminium sec, on met le réactif en contact avec l'aldéhyde en présence d'un excès d'alcool, la réaction prend une autre allure. Il se forme un dégagement abondant d'aldéhyde éthylique et tout se passe comme si l'aldéhyde considérée avait échangé sa fonction avec la fonction alcool de l'éthanol, suivant l'équation :

$$(2) \qquad R\text{-}COH + CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH = R\text{-}CH^2\text{-}OH + CH^3\text{-}COH$$

La réaction de Titschenko prend bien encore naissance, mais ce n'est plus maintenant qu'une réaction secondaire, car la quantité d'acide formé, par rapport à l'alcool, est de beaucoup inférieure à celle qu'exige l'équation (1). L'exemple que nous donnons ci-après permettra de saisir clairement la marche de la réaction :

Dans un ballon, on introduit 30 grammes de poudre d'aluminium, que l'on traite avec 50 grammes d'alcool absolu, qui contient en dissolution 1 gramme de bi-chlorure de mercure ; en chauffant légèrement, il se déclare bientôt une vive réaction que l'on entretient en versant petit à petit dans le ballon, la quantité d'alcool absolu nécessaire pour dissoudre tout le métal. On complète ensuite à un litre avec l'alcool absolu, puis on chauffe l'appareil qui a été muni d'un réfrigérant descendant. Dès que l'alcool commence à distiller, on introduit petit à petit, à l'aide d'un entonnoir à robinet, l'aldéhyde que l'on se propose de faire réagir.

Dans le cas actuel, on a traité de la sorte 300 grammes de citronellal. Dès la première adjonction du citronellal, on constate que l'alcool qui distille entraîne avec lui une forte proportion d'éthanal et ce dernier continue à passer, même après que tout le citronellal a été introduit. Quand le dégagement d'aldéhyde éthylique cesse, la réaction est terminée.

Le contenu du ballon est lavé avec une solution étendue d'acide sulfurique, pour dissoudre l'alumine. L'huile qui se décante à la surface et qui est constituée par du citronellol, mélangé d'une certaine quantité de citronellate d'éthyle et de citronellate de citronellyle est saponifiée par de la potasse alcoolique.

Après traitement et rectification, on obtient ainsi, en partant de 300 grammes de citronellal, 180 grammes de citronellol pur et 25 grammes d'acide citronellique. Il se forme quelques terpènes et sesquiterpènes mais peu de résines.

La formation de l'aldéhyde éthylique et la faible proportion d'acide citronellique obtenu, montrent bien que c'est la réaction (2) qui est la réaction principale. Nous avons choisi à dessein dans notre exemple, l'emploi du citronellal, dont la vie est très délicate, puisque les réactifs les plus faibles, comme l'acide sulfureux le transforme en isopulégol. En conséquence, la méthode s'applique *à fortiori* aux autres aldéhydes, tout comme la réaction de Titschenko elle-même.

Un cas particulièrement intéressant est celui de l'aldéhyde cinnamique. La plupart des tentatives qui ont été faites pour obtenir

l'alcool cinnamique, par réduction de l'aldéhyde ont été infructueuses. Les réducteurs alcalins ne fournissent que des résines et les réducteurs plus doux, tels que zinc, magnésium, aluminium, fournissent surtout un glycol résultant de l'union de deux molécules d'aldéhyde et fixation d'une molécule d'hydrogène.

Cette réaction, tout à fait analogue à celle que j'ai étudiée pour le citral (*Bull. Soc. ch.* [3], t. **21**, p. 412) est particulière aux aldéhydes oléfiniques :

$$2\ R\text{-}CH{=}CH\text{-}COH + H^2 = \begin{array}{c} R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH\text{---}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}R \\ \quad\ |\qquad\quad | \\ \quad OH\quad\ OH \end{array}$$

Cependant Barbier et Leser ont réussi à obtenir un peu d'alcool cinnamique (20 0/0 du rendement théorique) en soumettant à l'hydrogénation, le diacétate de l'aldéhyde. Quant à la réduction catalytique par le nickel, le platine ou le palladium, elle fournit toujours d'abord de l'aldéhyde hydrocinnamique, puis l'alcool phénylpropylique. Il était donc intéressant de signaler qu'en appliquant le principe de notre nouvelle méthode, on arrivait facilement au résultat cherché.

Dans l'exemple que nous venons d'examiner, nous avons obtenu un résultat qui équivaut à une réduction. L'exemple qui va suivre montre que nous pouvons également attendre des résultats équivalents à une oxydation.

Dans un ballon contenant 300 grammes de géraniol, on introduit une solution de 10 grammes d'aluminium dans l'alcool absolu. Le mélange est distillé dans le vide, jusqu'à ce que l'alcool soit éliminé. On obtient ainsi, par déplacement, l'aluminate de géranyle en solution dans le géraniol en excès.

Après avoir ajouté 300 grammes d'aldéhyde butylique, on fait bouillir au réfrigérant ascendant jusqu'à ce que l'aldéhyde butytique ait disparu, ce qui exige environ 3 heures. Le contenu du ballon est repris par l'acide sulfurique étendu pour enlever l'alumine, puis rectifié dans le vide sous 10 mm. On sépare, avant 100°, le mélange d'alcool butylique et de butyrate de butyle; entre 110-150° le mélange constitué par du géraniol, du butyrate de géranyle et du géraniate de butyle. Dans le ballon il reste un résidu constitué principalement par du géraniate de géranyle. Les deux dernières portions saponifiées par la potasse alcoolique fournissent d'une part l'alcool butylique et le géraniol et d'autre part un mélange d'acide butyrique et d'acide géranique. On recueille finalement 58 grammes d'acide géranique et on récupère 235 grammes de géraniol.

Il est facile d'interpréter les résultats obtenus.

Sous l'influence du catalyseur, le géraniol et l'aldéhyde butylique ont échangé leurs groupements fonctionnels et il se forme du citral et de l'alcool butylique, mais puisque les produits de la réaction restent en présence, l'échange est forcément limité par la réaction inverse; mais, la réaction Tischenko prenant également naissance, l'aldéhyde butylique et le citral fournissent respectivement le butyrate de butyle et le géraniate de géranyle, mais en même temps le

butyrate de géranyle et le géraniate de butyle, par l'union des deux aldéhydes.

Il est évident qu'on doit obtenir plus d'acide butyrique que d'acide géranique, puisque le chemin parcouru par l'aldéhyde butylique pour se transformer en acide butyrique est plus court que le trajet que doit parcourir l'aldéhyde butylique pour passer à l'acide géranique par l'intermédiaire du citral.

On voit que notre méthode peut se prêter à une foule de combinaisons intéressantes, car elle a l'avantage de ne pas entraîner de perte de substances. Il se forme peu de résines et pas de produits secondaires.

Nous avons essayé de remplacer l'éthylate d'aluminium par l'éthylate de magnésium. Les résultats sont identiques.

L'éthylate de magnésium se prépare aisément en faisant dissoudre le magnésium dans l'alcool absolu, après avoir amorcé la réaction avec quelques gouttes de brome.

Faisons maintenant l'analyse de la réaction, en examinant le cycle catalytique parcouru par l'éthylate d'aluminium.

Nous appelons cycle catalytique, la représentation du travail effectué par une molécule catalysante, qui, passant par une ou plusieurs combinaisons successives, réapparaît dans son état initial lors de la fermeture du cycle.

Dans la première phase la molécule d'éthylate s'unit à l'aldéhyde :

$$\text{(A)} \qquad \text{R-COH} + \text{Al(O-C}^2\text{H}^5)^3 = \begin{array}{l}\text{R-CH-O-CH}^2\text{-CH}^3\\ \quad | \\ \quad \text{O-Al(O-CH}^3\text{-CH}^3)^2\end{array}$$

On obtient ainsi le dérivé organo-métallique d'un hémi-acétal. L'existence de tels composés ne fait aucun doute. En effet, dans la réaction de Claisen, le benzylate de sodium, additionné à l'aldéhyde benzoïque fournit immédiatement un précipité gélatineux, qui se détruit par l'eau en régénérant l'alcool et l'aldéhyde benzylique. Ce n'est qu'au bout d'un certain temps que la réaction donnant le benzoate de benzyle se déclanche avec un grand dégagement de chaleur.

La deuxième phase du cycle est caractérisée par un fait nouveau et inattendu. Il se forme une migration du groupe $(\text{O-Al(CH}^2\text{-CH}^3)^2$ qui passe de la position (1) à la position (2), suivant l'équation :

$$\text{(B)} \qquad \begin{array}{l}\quad\ \ \text{(1)} \qquad\quad \text{(2)}\\ \text{R-CH-O-CH}^2\text{-CH}^3\\ \quad | \\ \quad \text{O-Al(O-C}^2\text{H}^5)^2\end{array} = \begin{array}{l}\qquad \text{(1)} \qquad\quad \text{(2)}\\ \text{R-CH}^2\text{-O-CH-CH}^3\\ \qquad\qquad\ \ | \\ \qquad\qquad\ \ \text{O-Al(O-C}^2\text{H}^5)^2\end{array}$$

La troisième phase est représentée par la dissociation du produit d'addition, représenté par le deuxième terme de l'équation (B).

$$\text{(C)} \qquad \begin{array}{r}\text{R-CH}^2\text{-O-CH-CH}^3\\ | \quad\\ (\text{C}^2\text{H}^5\text{-O})^2\text{Al-O}\quad\ \end{array} = \text{R-CH}^2\text{-O-Al(OC}^2\text{H}^5)^2 + \text{CH}^3\text{-COH}$$

L'aldéhyde éthylique est mise en liberté et l'alcoolate mixte

éliminé rencontrant un excès d'alcool éthylique donne naissance à la quatrième phase représentée par l'équation (D).

$$\text{(D)}\quad \mathrm{R{-}CH^2{-}O{-}Al(O{-}C^2H^5)^2 + C^2H^5{-}OH = R{-}CH^2OH + Al(O{-}C^2H^5)^3}$$

Les réactions indiquées dans les équations (A) (C) et (D) sont des phénomènes connus. Par contre, le déplacement moléculaire indiqué dans l'équation (B) est nn fait d'autant plus curieux que les groupements (1) et (2) sont séparés par un pont constitué par l'atome d'oxygène. Comme il ne paraît pas y avoir d'autre interprétation possible de nos expériences, nous ne pouvons qu'enregistrer les résultats constatés.

D'ailleurs, nous allons trouver une confirmation de l'interprétation précédente dans l'étude de la réaction de Titschenko dont le mécanisme est resté jusqu'à présent passablement obscur.

Le cycle catalytique s'établit également en quatre phases.

La première phase est identique à celle du cycle précédent :

$$\text{(A)}\quad \mathrm{R{-}COH + Al(O{-}C^2H^5)^3 =} \begin{array}{l}\mathrm{R{-}CH{-}O{-}C^2H^5}\\ \quad | \\ \mathrm{\quad O{-}Al(O{-}C^2H^5)^3}\end{array}$$

La deuxième phase s'écrit comme suit :

$$\text{(B)}\quad \begin{array}{l}\mathrm{R{-}CH{-}O{-}C^2H^5}\\ \;| \\ \mathrm{O{-}Al(O{-}C^2H^5)^2}\end{array} + \begin{array}{l}\mathrm{C^2H^5{-}O{-}CH{-}R}\\ \qquad\quad | \\ \mathrm{\qquad\quad O{-}Al(O{-}C^2H^5)^2}\end{array} =$$

$$\begin{array}{ll}\mathrm{R{-}CH{-}O{-}\!\!\!-\!\!\!-} & \mathrm{CH{-}R}\\ \;| & \;| \\ \mathrm{O{-}C^2H^5} & \mathrm{O{-}Al(O{-}C^2H^5)^2}\end{array} + \mathrm{Al(O{-}C^2H^5)^3}$$

Il se produit une soudure des deux molécules de l'hémi-acétal et il s'élimine une molécule d'éthylate d'aluminium.

Dans la troisième phase, grâce à la mobilité du groupe O-Al $(\mathrm{O{-}C^2H^5})^2$ constatée dans l'étude précédente, il se produit une migration tout à fait analogue à celle que nous avons écrite dans l'équation (B) du cycle précédent :

$$\text{(C)}\quad \begin{array}{ll}\mathrm{R\ CH{-}O{-}\!\!\!-\!\!\!-} & \mathrm{CH{-}R}\\ \quad | & \;| \\ \mathrm{\quad O{-}C^2H^5} & \mathrm{O{-}Al(O{-}C^2H^5)^2}\end{array} = \begin{array}{l}\mathrm{\quad\;\; O{-}C^2H^5}\\ \qquad | \\ \mathrm{R{-}C{-}O{-}CH^2{-}R}\\ \qquad | \\ \mathrm{\quad\;\; O{-}Al(O{-}C^2H^5)^2}\end{array}$$

Dans la quatrième phase, le dérivé d'addition qui constitue le deuxième terme de l'équation (C) se dédouble et une deuxième molécule d'éthylate d'aluminium étant mise en liberté, le cycle est maintenant fermé.

$$\text{(D)}\quad \begin{array}{l}\mathrm{\quad\;\; O{-}C^2H^5}\\ \qquad | \\ \mathrm{R{-}C{-}O{-}CH^2{-}R}\\ \qquad | \\ \mathrm{\quad\;\; O{-}Al(O{-}C^2H^5)^2}\end{array} = \mathrm{R{-}CO{-}O{-}CH^2{-}R + Al(O{-}C^2H^5)^3}$$

Le cycle de la réaction de Claisen, qui donne naissance au benzoate de benzyle s'écrit d'une façon tout à fait analogue.

Première phase :

$$C^6H^5\text{-}COH + C^7H^7\text{-}O\text{-}Na = \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH\text{-}OC^7H^7 \\ \quad | \\ \quad ONa \end{array}$$

Aldéhyde benzoïque. Benzylate de sodium.

Deuxième phase :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH\text{-}O\text{-}C^7H^7 \\ \qquad | \\ \qquad O\text{-}Na \end{array} + \begin{array}{l} C^7H^7\text{-}O\text{-}CH\text{-}C^6H^5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O\text{-}Na \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH\text{-}O\text{——}CH\text{-}C^6H^5 \\ \qquad | \qquad\qquad | \\ \qquad O\text{-}C^7H^7 \quad O\text{-}Na \end{array} + C^7H^7\text{-}O\text{-}Na$$

Troisième phase :

$$\begin{array}{l} \quad O\text{-}C^7H^7 \\ \quad | \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH\text{-}C^6H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O\text{-}Na \end{array} = \begin{array}{l} \qquad OC^7H^7 \\ \qquad | \\ C^6H^5\text{-}C\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \\ \qquad | \\ \qquad O\text{-}Na \end{array}$$

Quatrième phase :

$$\begin{array}{l} \quad O\text{-}C^7H^7 \\ \quad | \\ C^6H^5\text{-}C\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \\ \quad | \\ \quad O\text{-}Na \end{array} = C^6H^5\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + C^7H^7\text{-}O\text{-}Na$$

Benzoate de benzyle. Benzylate de sodium.

Dans un prochain mémoire, nous donnerons de nouveaux exemples sur l'échange de groupements fonctionnels entre deux molécules et interprèterons également de nouveaux cycles catalytiques.

Travail fait au Laboratoire des recherches des Etablissements Verley (Ile-Saint-Denis, Seine).

N° 37. — Sur le rhodinol synthéthique (1); par MM. V. GRIGNARD et R. ESCOURROU.

(23.10.1922.)

L'hydrogénation catalytique du géraniol a déjà été étudiée par Willstätter et Mayer (2) qui n'ont obtenu, en présence de platine colloïdal, qu'un mélange de l'alcool saturé (diméthyloctanol) et de l'hydrocarbure saturé (diméthyloctane) correspondants.

On reconnut ensuite que l'aptitude à s'hydrogéner était, pour une double liaison, augmentée par le voisinage d'un groupement fonc-

(1) Ce mémoire constituait le contenu du pli cacheté n° 326, déposé le 23 octobre 1922.
(2) *D. ch. G.*, 1908, p. 1475.

tionnel. En particulier, Skita (1), hydrogénant le citral, en présence de palladium colloïdal, obtint un mélange de citronellal et de citronellol, à côté du produit de duplication du citronellal, par hydrogénation partielle de la double liaison 6.

Ces résultats montrent que la double liaison 6 s'hydrogène d'abord, ensuite le groupement fonctionnel et, finalement, si la réaction est poussée assez loin, la double liaison 2.

On pouvait donc espérer qu'en hydrogénant le géraniol dans des conditions convenables, on pourrait limiter l'hydrogénation à la double liaison 6 et obtenir le rhodinol de Barbier et Bouveault (2) :

$$(CH^3)^2\underset{(2)}{C}=CH-CH^2-CH^2-\underset{(6)}{\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}}=CH-CH^2OH + H^2 \longrightarrow$$

$$(CH^3)^2C=CH-CH^2-CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{CH}-CH^2-CH^2OH$$

C'est en effet ce qui a lieu.

Nous sommes partis d'un « Géraniol pur extra de Java » qui nous a été fourni par les Etablissements Bernard-Escoffier fils, de Grasse. Il distillait entièrement entre 114-117°, sous 12 mm., mais pour nos essais, nous avons pris seulement la fraction 114-115°, sous 12 mm., la plus importante, pour laquelle nous avons trouvé $n_D^{11} = 1,47628$.

Ce géraniol, soumis à l'ozonisation, ne donne qu'une trace de formaldéhyde et abondamment de l'acétone, en dehors bien entendu, des autres produits d'oxydation dus à la double liaison 6 (aldéhyde lévulique, etc.). Ce résultat montre que ce géraniol est constitué essentiellement par la forme β, écrite ci-dessus, et que Verley (3) attribue au nérol.

L'hydrogénation de ce géraniol a été réalisée en solution dans l'éther anhydre. Pour 30 gr. d'alcool terpénique, nous avons pris, à peu près, 1gr,5 de noir de platine préparé suivant la méthode de Lœw, mais fatigué par une série d'hydrogénations de composés analogues. L'opération, conduite sur une bonne machine à agiter, a été arrêtée après absorption d'une molécule d'H par mol. d'alcool ; elle a duré 16 heures.

Après séparation du platine et distillation de l'éther, on rectifie dans le vide. Le produit obtenu distille intégralement à 107-108°, sous 12 mm.; il possède une odeur de rose de Provins très pure (4), et présente les constantes suivantes :

$n_D^{14,2} = 1,45147$ $d_{14} = 0,8513$

d'où $R_m = 49,38$ Calculé 49,258

(1) *D. ch. G.*, 1909, p. 1627.
(2) *C. R.*, t **122**, p. 530, 673.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1919, p. 68.
(4) Tiemann affirmait que l'odeur d'un racémique était moins nette et moins intense que celle des composés actifs. Il ne semble pas qu'il en soit ainsi dans notre cas. (Voir R. Delange, *Bull.* 1922, p. 690.)

L'analyse a donné :

	C = 77.02	H = 13.18
Pour $C^{10}H^{20}O$	C = 76.9	H = 12.8

On peut donc considérer que le rendement en dihydrodérivé est théorique.

L'allophanate a été préparé selon la technique de Béhal (1). On fait arriver l'acide cyanique (obtenu par dépolymérisation de l'acide cyanurique et entraîné par un faible courant de CO^2 sec) dans l'alcool refroidi. Il y a prise en masse cristalline blanche et ce phénomène est une preuve de plus de l'unité de notre produit quand on considère combien les mélanges d'allophanates sont difficilement cristallisables. On purifie la masse par lavage à l'éther anhydre, puis à la ligroïne légère (35-60°); enfin on fait cristalliser dans la ligroïne 60-80°. Après trois cristallisations successives, on obtient l'allophanate parfaitement pur, fondant constamment à 111-111°,5.

Pour compléter l'identification de notre rhodinol, nous l'avons soumis à l'ozonisation. L'opération a été réalisée en présence d'eau, de sorte que l'ozonide se décomposait dejà partiellement au cours de la réaction.

On n'a pu déceler qu'une trace de formol qui est déjà entraîné par le courant gazeux, en même temps qu'une quantité abondante d'acétone. On a retrouvé encore de l'acétone en décomposant l'ozonide restant par l'eau, à chaud. Mais l'huile résiduelle chauffée avec du chlorhydrate d'ammoniaque ne provoque pas la moindre coloration rouge sur un copeau de sapin imprégné d'acide chlorhydrique (réaction du pyrrol); donc pas d'aldéhyde lévulique qui aurait pris naissance s'il restait du géraniol. Cette huile ne donne pas davantage la réaction de Legal ni celle de l'iodoforme, donc pas de cétone en $-CO-CH^3$ qui se serait produite si nous avions du diméthyl-2-6 octénol-6-8.

Donc le corps obtenu ne peut répondre qu'à la formule β :

$$CH^3-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{CH}-CH^2-CH^2OH$$

(avec, cependant, une trace de dérivé α : $CH^2=\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}-CH^2\ldots$)

Or cette formule, comme on le sait, est précisément celle qui a été établie par Barbier et Bouveault pour le rhodinol naturel qu'ils ont découvert, puis par Bouveault et Gourmaud (2) pour le rhodinol racémique dont ils ont réalisé la synthèse en réduisant l'acide géranique synthétique en acide rhodinique, puis le rhodinate d'éthyle en rhodinol.

Notre rhodinol, obtenu à partir d'un corps inactif, est racémique

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1913, p. 1899; 1919, p. 478.
(2) *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1699.

et devrait être, par conséquent, identique à celui de Bouveault et Gourmaud. Cependant la comparaison des constantes physiques montre immédiatement qu'il n'en est rien :

		Ébullition	Densité
Rhodinol actif	de l'ess. de pélargonium.	110°/10mm	$d_0 = 0,8731$
	de l'ess. de roses........	—	$d = 0,8750$
Rhodinol racémique	Bouveault et Gourmand.	—	$d_0^0 = 0,877$
	Grignard et Escourrou ..	107-108°/12mm	$d_{14} = 0,8513$
Citronellol........................		113-114°/15mm	$d_{17,5} = 0,8565$

On voit que la densité de notre alcool est plus faible d'à peu près 2 unités de la seconde décimale et que son point d'ébullition est inférieur de 4 à 5°. De telles différences peuvent être difficilement attribuées à des erreurs expérimentales.

Au contraire, nos constantes se rapprochent beaucoup de celles indiquées pour le citronellol. Nous avons été ainsi conduits à examiner l'action de l'ozone sur le citronellol naturel, recherche déjà faite antérieurement, d'ailleurs par Harries et Himmelmann (1). Nous avons opéré sur un citronellol extrait de l'essence de géranium Bourbon, rectifiée 3 fois, et qui ne contenait qu'une très faible quantité de géraniol (2). Nous n'avons pas fait de mesures quantitatives comme les auteurs précédents, mais nous avons constaté que notre produit donnait abondamment, à la fois, du formaldéhyde et de l'acétone. Nous sommes donc d'accord avec eux pour conclure que le citronellol naturel serait constitué par un mélange des deux formes α et β.

Nous aurions ainsi préparé synthétiquement l'isomère β à l'état de racémique.

C'est l'instant de rappeler ici la polémique qui mit aux prises, il y a plus de 20 ans, Barbier et Bouveault, d'une part, Tiemann et Schmidt, d'autre part. Les savants français ayant établi pour leur rhodinol la formule β, attribuaient au citronellol la forme α; les savants allemands, au contraire, niaient l'existence de la forme α et considéraient le citronellol naturel comme répondant uniquement à la forme β. Le rhodinol n'eût été alors qu'un isomère optique du citronellol. Il semble que la vérité soit plus complexe, bien que capable de mettre d'accord les deux camps, les expériences réalisées de part et d'autre étant, sans doute, suivant leur orientation, susceptibles de mettre mieux en évidence l'une ou l'autre des deux formes, ou même de provoquer, peut-être, dans certains cas, le passage d'une forme à l'autre.

Et maintenant il semble bien que les différences observées entre les constantes du rhodinol naturel et celles du β-citronellol ne puissent pas s'expliquer par une simple isomérie optique. Il y aurait donc lieu de reprendre l'étude du rhodinol naturel pour rechercher de quel côté vient l'anomalie. Nous nous proposons d'entreprendre ce travail.

(Institut chimique de Lyon. Laboratoire de Chimie générale).

(1) *D. ch. G.*, 1908, p. 2187.
(2) Maison Bernard-Escoffier fils, de Grasse.

N° 38. — Sur l'hydrogénation sélective du géraniol; par MM. V. GRIGNARD et R. ESCOURROU.

(13.3.1925.)

Depuis moins d'un an, ont été publiées diverses recherches sur des hydrogénations sélectives d'alcools ou d'aldéhydes terpéniques : Armstrong et Hilditch (1) ont obtenu, à peu près uniquement, du citronellal par hydrogénation du citral en milieu liquide; Rupe et Rinderknecht (2) ont réduit le citronellal en citronellol; la firme Heine et Cie de Leipzig (3) a breveté l'hydrogénation du géraniol en citronellol, au moyen du sodium, dans le xylène bouillant.

Ces faits nous ont obligés à faire connaître, dès à présent, des recherches entreprises dans le même ordre d'idées et sommairement consignées dans un « Pli cacheté » déposé à la Société chimique le 23 octobre 1922, c'est-à-dire bien antérieurement aux publications que nous venons de citer. C'est ce pli cacheté qui fait l'objet de la Note précédente.

Depuis son dépôt, le temps nous a manqué pour approfondir la question des relations entre le rhodinol de Barbier et Bouveault et le citronellol. Nous nous proposons d'y revenir, mais pour l'instant, nous désirons seulement signaler quelques nouvelles expériences qui viennent à l'appui de nos premières observations.

Hydrogénation du géraniol sur le nickel mouillé. — Les résultats obtenus avec le platine nous ont conduits à penser qu'avec un catalyseur moins énergique, comme le nickel, il serait encore possible, dans des conditions convenables, de réaliser l'hydrogénation sélective du géraniol.

Comme dans les expériences précédentes, on a utilisé le « géraniol pur extra de Java » de la Maison Bernard Escoffier fils, mais sans le soumettre à un nouveau fractionnement, c'est-à-dire passant de 114 à 117° sous 12 mm.

L'hydrogénation (4) a été effectuée sur 200 gr. de ce produit, en présence de 7 à 8 gr. de ponce nickelée, préalablement réduite à la température de 280-290° et immergée à 60°, dans du géraniol.

On opérait dans une bombe en cuivre de 1500 cc., énergiquement agitée à raison de 80 à 90 secousses par minute. La pression initiale de l'hydrogène était de 8 kilog. et on la rétablissait quand elle était tombée à 5 kilogr. L'absorption de l'hydrogène ne commençait à être manifeste que vers la température de 75°; on s'est tenu en général entre 80 et 95°. L'opération a duré, en tout, 24 heures effectives, y compris les périodes de préchauffage.

La quantité d'hydrogène à fixer, à raison de H^2 par molécule de

(1) *Chim. et Industrie*, août 1924, p. 51.

(2) *Helv. chim. Acta*, 1924, p. 541.

(3) Citée par Verley, *Bull. Soc. chim.*, 1924, p. 1653.

(4) Cette hydrogénation a été complaisamment effectuée, sur ma demande, par un de mes élèves, M. M. Dubien, que je suis heureux de remercier ici. (V. Grignard.)

géraniol, était de 28^lit^,6; il était assez difficile avec notre dispositif de l'apprécier exactement, mais après une absorption relativement très régulière, nous avons constaté l'existence d'un palier qui caractérisait la fin de cette phase. Le volume disparu atteignait alors approximativement 32 litres. On n'a pas vérifié, d'ailleurs, s'il était possible de pousser l'hydrogénation plus loin sans modifier notablement les conditions.

Le produit hydrogéné a été filtré, puis rectifié sous pression réduite. On a d'abord séparé une portion principale A passant jusqu'à 118°, sous 20 mm., et une portion B, assez peu importante, distillant de 118 à 123° sous 20 mm. La portion A a été refractionnée, sous le même vide, et a donné :

A_1	5^gr^....	$Eb_{20} < 114°,5$		
A_2	90....	$Eb_{20} = 114°,5\text{-}116°$	$n_D^{18} = 1,4463$	$d_{20}^{18} = 0,8120$
A_3	60....	$Eb_{20} = 116°\text{-}118°$	$n_D^{11} = 1,45157$	$d_{13} = 0,8516$
B	30....	$Eb_{20} = 118°\text{-}123°$	$n_D^{20,5} = 1,4550$	

Les constantes sont tout à fait de même ordre que celles du corps obtenu par hydrogénation sur le platine et décrit dans la Note précédente sous le nom de « Rhodinol » et que nous pouvons sans doute mieux dénommer « Citronellol (Pt) » :

$$Eb_{12} = 107\text{-}108° \qquad n_D^{14,2} = 1,45147 \qquad d_{14} = 0,8513$$

L'identité est à près absolue avec la fraction A_3, qui est celle aussi dont l'odeur de citronellol est le plus franche. Il est à craindre que notre hydrogénation soit allée un peu loin et que A_2 soit souillé d'une petite quantité de diméthyloctanol résultant de l'hydrogénation des deux doubles liaisons.

C'est donc cette fraction A_3 que nous appellerons provisoirement « Citronellol (Ni) » et que nous comparerons au Citronellol (Pt).

Si l'on soumet dans les mêmes conditions que précédemment le citronellol (Ni) à l'action de l'acide cyanique, il y a encore prise en masse intégrale, à la fin de l'opération. Après purification par l'éther de pétrole et l'éther ordinaire, la recristallisation dans l'éther de pétrole (80-85°) donne un allophanate fondant à 112-113°. L'allophanate de notre citronellol (Pt) fondait à 111-111°,5. Nous avons essayé de relever ce point par de nouvelles cristallisations, nous n'y avons pas réussi. Cependant le mélange des deux allophanates, en quantités à peu près égales, fond à 111-112°; il n'y a donc pas de dépression sensible.

Or nous avons déjà reconnu antérieurement que notre citronellol (Pt) était un mélange de l'isomère α (1-éthylénique), en petite quantité, avec beaucoup de l'isomère β (2-éthylénique). Il est possible que l'allophanate isolé soit lui-même un mélange des deux formes et que la proportion soit légèrement différente dans les deux cas. Nous avons été ainsi conduits à essayer de doser les deux formes dans nos différents produits.

Nous avons utilisé la méthode par ozonisation, antérieurement

décrite dans le cas de l'α-méthylhepténone (1), en opérant dans l'acide acétique aqueux.

Nous nous sommes aperçus qu'il y avait lieu, avec ce solvant, de faire une légère correction, parce que sous l'influence de l'ozone, l'acide acétique, seul, dégage un peu de gaz CO^2. Cette correction d'ailleurs, avec les proportions que nous employons (10 cc. CH^3CO^2H et 3 gr. $C^{10}H^{20}O$), ne dépasse pas 6 0/0.

Nous avons trouvé :

Géraniol Java, initial...	forme α...........	22.5
	forme β...........	82.5
Citronellol (Pt).........	forme α...........	18
	forme β...........	85.5
Citronellol (Ni).........	forme α...........	17.5

La précision de la méthode n'est pas suffisante pour que l'on puisse établir une différence entre les deux citronellols. Il semble bien cependant que du fait de l'hydrogénation la proportion de la forme α diminue un peu. Ceci peut être attribué à l'influence du catalyseur, mais, peut-être aussi, la température intervient-elle. En effet, un citronellol préparé sur platine (oxydé, il est vrai) dans des conditions différentes des précédentes et à la température de 130°, donnant un allophanate F. à 112°,5-113°,5 a indiqué par ozonisation, seulement 15 0/0 de forme α.

Mais on ne peut pas, non plus, faire abstraction d'une autre hypothèse. Nos hydrogénations réalisées sans précautions spéciales, peuvent, comme nous l'avons déjà dit, avoir légèrement dépassé la phase citronellol et donné un peu de diméthyloctanol. Si celui-ci se fait de préférence aux dépens de la forme α, nos résultats se trouvent encore expliqués.

Ces questions feront l'objet d'études ultérieures, mais dès à présent, il est démontré que l'hydrogénation du géraniol sur le platine, ou sur le nickel, est réalisable en plusieurs phases et qu'on peut obtenir ainsi le citronellol racémique à peu près quantitativement.

(Institut chimique de Lyon, Laboratoire de Chimie générale.)

N° 39. — Quelques observations sur l'acide mucique; par M. Eugène KHOTINSKY et Mme T. EPIFANOWA.

(1.11.1924.)

En soumettant à la distillation sèche le mucate de méthylamine, on obtient des résultats différents suivant qu'on emploie le sel pur ou bien le produit brut de neutralisation de l'acide mucique par la méthylamine.

En neutralisant l'acide mucique (1 mol.) suspendu dans l'eau par une solution de méthylamine (2 mol.), ajoutée par petites portions

(1) V. Grignard, Doeuvre et Escourrou, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 669.

à la température de bain-marie, on obtient une solution qui, évaporée à sec, abandonne une masse brune et visqueuse.

Distillée à sec cette masse brune fournit principalement la méthylamide *n*-méthylpyrrol-α-carbonique et relativement peu de *n*-méthylpyrrol. Le sel pur, au contraire, se transforme dans les mêmes conditions principalement en *n*-méthylpyrrol, tandis que l'amide correspondante ne constitue qu'un produit secondaire.

On admet généralement que dans la distillation sèche des mucates c'est l'amide qui se forme d'abord et se transforme ensuite par saponification et perte de carboxyle en pyrrol (1).

L'observation ci-dessus et d'autres raisons qui seront publiées dans une note spéciale ont conduit l'un de nous à supposer que le pyrrol ainsi que l'amide correspondante sont tous deux les produits finaux de deux réactions parallèles. S'il en est ainsi il faut donc admettre que dans le produit brut de neutralisation de l'acide mucique par la méthylamine se trouve une quantité notable d'un produit de départ pour la formation d'un amide pyrrolique.

Or, E. Fischer a constaté nne lactonisation facile de l'acide mucique dans des solutions aqueuses bouillantes avec formation d'une monolactone (2). Il est donc très probable que pendant qu'on chauffe l'acide mucique dans l'eau, la partie dissoute se lactonise et que la méthylamine ajoutée par petites portions réagit non plus avec l'acide mucique mais avec sa lactone ou bien avec un mélange des deux.

Traitée par la méthylamine, la lactone en question doit donner un sel de l'ac. méthylmucinamique qui, ayant un groupe amidique préexistant, doit bien être la substance mère de l'amide pyrrolique.

Pour contrôler cette idée, une solution concentrée de lactone mucique préparée d'après E. Fischer, a été neutralisée par la méthylamine. Le produit de neutralisation est très soluble dans l'eau et difficile à cristalliser. Evaporée sous pression réduite jusqu'à consistance sirupeuse et conservée pendant plusieurs jours dans un exsiccateur à vide sur la potasse caustique, cette solution abandonne des cristaux blancs de méthylmucinamate de méthylamine : $CH^3.NH.CO.(CHOH)^4.COOH.NH.CH^3$.

Lavée à l'alcool et séchée sur une assiette, cette substance a donné à l'analyse les chiffres suivants :

(1)	0gr,1000 de subst. ont donné			0gr,1372 CO^2 et 0gr,0668 H^2O
(2)	0gr,0964	—	—	0gr,1322 CO^2 et 0gr,0632 H^2O
(3)	0gr,1128	—	—	11 cc. de N (726 mm. et 22°,5)
(4)	0gr,0878	—	—	8 cc. de N (731 mm. et 20°)

	Trouvé 1	Trouvé 2	Trouvé 3	Trouvé 4	Calculé pour $C^8H^{18}N^2O^7$
C 0/0.......	37,42	37,40	»	»	37,79
H 0/0.......	7,42	7,24	»	»	7,08
N 0/0.......	»	»	10,61	10,71	11,02

(1) A. Pictet et A. Steinmann, *Arch. sc. phys. et natur. Genève* (4), t. **13**, p. 342.

(2) *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 2141.

La substance étant très soluble dans l'eau et presque insoluble dans les solvants organiques usuels, n'a pu être purifiée davantage.

L'acide chlorhydrique précipite les solutions aqueuses concentrées de cette substance en donnant un précipité cristallin, ayant une réaction acide et dégageant la méthylamine par l'ébullition avec la soude caustique, ce qui est d'accord avec la constitution ci-dessus.

Soumis à la distillation sèche, le méthylmucinamate de méthylamine a donné un rendement en méthylamide *n*-méthylpyrrol-α-carbonique bien supérieur à celui que donne le mucate de méthylamine pur, distillé dans les mêmes conditions, et il s'est formé très peu de *n*-méthylpyrrol (1).

Pour mieux se rendre compte de l'influence que peut avoir sur la formation des mucinamates la lactonisation, qui s'effectue pendant qu'on neutralise l'acide mucinique suspendu dans l'eau et chauffé au bain-marie, ainsi que la teneur probable des mucinamates dans les mucates bruts, préparés de cette façon, nous avons voulu étudier d'abord le degré de cette lactonisation et sa limite dans les conditions d'expérience.

Hjelt a déjà étudié la lactonisation de l'acide mucique à 52° et a trouvé qu'au bout de 15 minutes à peu près 4 0/0 d'acide est lactonisé (la moyenne de deux expériences) et au bout de 600 minutes, 86 0/0 sont transformés en lactone (2).

Après avoir fait quelques essais préliminaires et avant d'aborder une étude systématique, nous avons voulu contrôler le degré d'exactitude du dosage volumétrique d'acide mucique dont s'est servi Hjelt dans sa recherche.

D'une manière générale, le dosage volumétrique des oxyacides présente certaines anomalies et leur neutralisation exige une plus grande quantité d'alcali que la théorie n'en indique. Ainsi P. Degener (3) a trouvé que 100 cc. d'acide tartrique *n*/10 exige 101 cc. de potasse *n*/10. Cette acidité anormale se manifeste surtout à une température élevée et il paraît que les hydroxyles alcooliques prennent aussi part à la fixation d'alcali.

L'acide mucique se comporte tout à fait autrement et la quantité d'une solution titrée de la soude caustique nécessaire à sa neutralisation est sensiblement inférieure à la quautité théorique. Pour paralyser l'influence de la lactone qui pourrait se trouver dans la solution, nous ajoutions un excès d'alcali que nous avons titré en retour après avoir chauffé la solution à l'ébullition.

Dans aucun cas, malgré un grand nombre d'essais, nous n'avons obtenu un chiffre voisin de 100 0/0, en opérant sur différents échantilloas d'acide mucique préparés par nous mêmes et soigneu-

(1) Khotinsky. Sur la formation du pyrrol et quelques-uns de ses dérivés à partir des sels ammoniacaux de l'ac. mucique. *Travaux de la Soc. Phys. Chim.* à l'Université de Kharkoff, 1914, t. **42**. (En Russie.) Cette partie du travail a été exécutée à l'Université de Genève au laboratoire du professeur A. Pictet.

(2) *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 1863.

(3) *Chem. Centralbl.*, 1897, t. **2**, p. 936.

sement purifiés, ainsi que ceux provenant de chez Kahlbaum. Pour se rendre compte du degré de pureté de notre acide nous étions obligés d'en faire la combustion, dont voici les résultats :

(1) 0gr,2592 de subst. ont donné 0gr,3249 CO^2 et 0gr,1186 H^2O
(2) 0gr,2765 — — 0gr,3489 CO^2 et 0gr,1204 H^2O
(3) 0gr,2709 — — 0gr,3438 CO^2 et 0gr,1186 H^2O

	Trouvé			Calculé pour $C^6H^{10}O^8$
	1	2	3	
C 0/0	34,18	34,39	34,58	34,28
H 0/0	4,88	4,87	4,88	4,76

En titrant les mêmes échantillons par des solutions décinormales de la soude caustique et de la baryte, nous avons obtenu les résultats que voici, assez concordant entre eux, mais tout différents de ceux de la combustion :

Ac. muc.	NaOH N/10	$Ba(OH)^2$ N/10	Trouvé 0/0
0,1914	17,9	»	96,68
0,2772	25,55	»	96,76
0,2461	»	22,65 0/0	96,76
0,1988	»	18,25	96,67

La phénolphtaléine étant très sensible à l'acide carbonique, nous avons muni nos flacons d'une soupape de Bunsen ou bien nous les avons fait communiquer avec un flacon laveur, contenant une solution d'alcali pour protéger une liqueur alcaline, pendant qu'on la chauffe au bain-marie on porte à l'ébullition. Sans cette précaution le liquide alcalin absorbe l'acide carbonique de l'air et les résultats sont discordants ; nous avons chauffé avant de titrer l'excès d'alcali pendant 20-25 minutes pour être sûrs de la destruction de la lactone. Cette différence constante ne peut donc être attribuée à la présence de la lactone, ni aux impuretés.

Pour avoir une preuve de plus, nous avons opéré la titration dans des conditions où la formation même d'une lactone n'est pas probable. Nous avons dissous 0gr,4316 d'acide mucique dans une quantité calculée de soude décinormale à 0° (flacon dans la glace) et additionné cette solution de 41cc,0 d'acide chlorhydrique décinormale, également refroidi à 0°, ce qui doit mettre en liberté 0gr,4303 d'acide mucique. La solution a été portée à 100 cc., 10 cc. de cette solution, soit 0gr,04303 d'acide mucique ont été additionnés d'un excès d'une solution de soude caustique *n*/50, portés à l'ébullitiou pendant 20 minutes et titrés par une solution d'acide chlorhydrique *n*/50. Voici les résultats :

NaOH N/50	HCl N/50	NaOH entré en réaction	Trouvé 0/0
25,60	5,80	19,80	96,62
25,65	5,85	19,80	96,62

Quand Hjelt fit ses expériences sur la lactonisation de l'acide

mucique, il se contenta d'une seule titration à 0° et fit ses calculs en tenant compte de la quantité d'alcali qui devait être théoriquement consommé par la quantité d'acide mucique mis en œuvre. Etant donné que cette quantité théorique ne coïncide pas avec la quantité réellement consommée, il était intéressant de répéter l'expérience de Hjelt en tenant compte de l'anomalie constatée.

Nous avons préparé des solutions d'acide mucique de la même manière que pour nos expériences à 0° (d'après Hjelt), mais nous avons observé à 56° 10 cc. de notre solution contenant 0gr,03916 d'acide mucique. Après avoir chauffé un certain temps à la température constante, une prise (10 cc.) était refroidie à 0° et titrée à cette température par NaOH $n/50$. Le calcul a été fait d'après E. Fischer : la différence entre la quantité d'alcali consommé après l'ébullition et celle à 0° correspond à la moitié d'acide mucique lactonisé. De ces deux chiffres on peut donc calculer la quantité d'acide libre à côté de la monolactone dans la première titration. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

Temps en minutes	NaOH N/50	Ac. mucique non lactonisé p. 100	NaOH ajouté jusqu'à	HCl N/50	NaOH total entré en réaction	Ac. mucique total pour 100
(1) 15	16,50	82,32	21,50	3,85	17,65	91,65
30	16,45	79,10	21,40	3,25	18,15	97,33
45	16,35	78,03	21,35	3,20	18,15	97,33
60	16,15	78,29	21,10	3,40	17,70	91,92
(2) 15	16,50	82,32	21,50	3,85	17,65	91,65
30	16,35	79,64	21,35	3,50	17,85	95,72
45	16,15	77,76	21,15	3,35	17,80	95,45
60	16,00	76,95	21,00	3,35	17,65	94,65
75	»	»	20,85	2,95	17,90	95,99
90	15,90	74,54	20,85	2,95	17,90	95,99

On voit que les chiffres obtenus à 0° sont de même ordre que chez Hjelt, mais que la quantité totale d'acide mucique trouvé est toujours inférieur à celle mise en œuvre. Les variations des chiffres de la dernière colonne peuvent être expliquées par le fait que les mesures des volumes à hautes températures sont moins exactes.

Or, la titration d'acide mucique ne peut pas donner des résultats sûrs. Nous en ignorons la cause mais ce phénomène doit être mis en rapport avec une observation que nous avons faite en cherchant à préparer des mucates alcalins.

Une étude systématique des sels d'acide mucique a été faite en 1847 par Hagen (1), et en 1855 par Jonson (2). Dans la littérature

(1) *Pogg. Annalen*, 1847, t. **71**, p. 531.
(2) *Liebig's Annalen*, 1855, t. 93, p. 224.

plus récente on ne trouve que des indications isolées sur certains mucates, des renseignements incomplets et souvent contradictoires. Ainsi par exemple, Schmitt et Cobenzl (1) citent un mucate de potasse contenant 2 molécules d'eau de cristallisation, tandis que Phelps et Hale (2) nient la présence d'eau dans ce sel. Hagen (3) décrit un mucate acide de potasse dont l'existence est contestée par Hess (4). E. Fischer (5) prétend que ce n'est pas le mucate neutre de sodium qui est facilement soluble, tandis que Johnson (6) indique que les mucates acides de sodium, potassium et ammonium sont plus solubles que les mucates neutres. Enfin Haushofer (7) publie une étude cristallographique d'un mucate neutre de sodium, contenant 5 molécules d'eau de cristallisation, en indiquant que ce sel a été préparé au laboratoire de l'Ecole Polytechnique de Munich, sans donner des détails sur le mode de préparation; on ne retrouve plus ce sel chez aucun autre auteur.

Cependant on passe par le mucate de sodium dans la purification de l'acide mucique. L'acide préparé par oxydation du sucre de lait ainsi que celui du commerce, quoique présentant un produit presque pur ne l'est pas assez pour certaines applications. Dans son Anleitung zur Darstellung organ. Präparate. E. Fischer fait dissoudre l'acide mucique dans la quantité calculée de soude caustique normale à la température ordinaire, fait bouillir, si cela est nécessaire, avec du charbon animal et précipite par l'acide chlorhydrique.

L'application de cette méthode nous a fourni un spectacle inattendu : quand on dissout l'acide mucique dans la soude caustique normale (2 mol.), la solution claire se trouble quelquefois même avant que les plus gros grains entrent en solution et bientôt il se forme un précipité abondant adhérant aux parois du vase sous forme d'une croûte cristalline insoluble dans l'eau bouillante. Il est donc impossible ni de chauffer avec du charbon animal ni de précipiter avec de l'acide chlorhydrique. En frottant avec une baguette en verre contre la paroi du vase, on accélère la précipitation.

L'analyse de ce précipité a montré que c'est un sel anhydre.

1)	5gr,3410 de substance ont perdu à 100°	......	0gr,0028
2)	1,1862 — —	......	0,0026
3)	1,0918 —	......	0,0006

	Trouvé 1	Trouvé 2	Trouvé 3
H^2O 0/0	0,05	0,22	0,06

(1) *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 601.
(2) *Chem, Centr. Blatt*, 1901, t. **2**, p. 272.
(3) *Pogg. Annalen*, 1847, t. **71**, p. 536.
(4) *Liebig's Annalen*, t. **30**, p. 313.
(5) *Anleitung zur Darstellung Organich. Präparate*, siebente Auflage, 1906.
(6) *Liebig's Annalen*, 1855, t. **93**, p, 227.
(7) *Zeit. f. Krystallographie*, 1879, t. **3**, p. 77.

(1)	0gr,5500 de substance séchée à 100°	ont donné	0gr,3022	de Na^2SO^4
(2)	0,3856 —	—	0,2132	—
(3)	0,4922 —	—	0,2710	—

	Trouvé 1	Trouvé 2	Trouvé 3	Calculé pour $C^6H^8O^8Na^2$
Na 0/0	17,84	17,89	17,83	10,11

L'échantillon n'était pas purifié avant l'analyse; il était séché sur une assiette. On voit donc que le sel est assez pur et ne contient qu'une trace d'humidité.

Il est évident que « facilement soluble » dans la note de E. Fischer doit être attribué à un mucate aqueux car le mucate anhydre ne l'est pas. La vitesse de précipitation du mucate anhydre dépend beaucoup de la température et plus la température ambiante est élevée, plus la précipitation est rapide. Le sel, précipité par l'alcool immédiatement après la dissolution d'acide mucique dans la soude caustique normale, s'est trouvé hydraté, mais perdait facilement son eau de cristallisation à la température ordinaire.

Nous avons répété ces expériences non seulement avec l'acide mucique préparé par nous-mêmes, mais aussi avec celui de chez Kahlbaum et toujours avec le même résultat. En cherchant une explication de ce phénomène étrange qui est en discordance avec la note de E. Fischer, nous avons pu trouver une seule différence entre l'exécution de cette préparation préconisée par E. Fischer et effectuée par nous-mêmes ; c'est que nous n'avons pas fait attention de purifier notre acide mucique immédiatement après sa préparation. En effet des expériences de contrôle nous ont montré que l'acide mucique fraîchement préparé et encore humide se conduit conformément à la description de E. Fischer, mais il suffit de le laisser sur une assiette pendant quelques heures pour qu'il acquière la propriété que nous avons mentionnée. Si l'on chauffe à 100°, le changement des propriétés est encore plus rapide.

Il est donc constaté que l'acide mucique fraîchement préparé et l'acide mucique ordinaire n'ont pas les mêmes propriétés. Nous ignorons pour le moment quelle en est la cause, mais nous constatons que l'acide mucique ordinaire présente certaines anomalies. Une étude ultérieure nous permettra peut-être de nous prononcer à ce sujet.

N° 40. — Recherches sur la présence du nickel et du cobalt chez les végétaux, par MM. Gabriel BERTRAND et M. MOKRAGNATZ.

(18.2.1925.)

En nous servant d'une méthode particulière, étudiée à cet effet (1), nous avons reconnu la présence du nickel et du cobalt dans tous les échantillons de terre, provenant de France et d'autres pays d'Europe, que nous avons examinés. C'est ainsi que dans un

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 1539.

kilogramme de terre sèche, nous avons trouvé, en générai, quelques centigrammes de nickel et plusieurs milligrammes de cobalt. Il est permis, dès lors, de considérer l'existence de ces deux métaux dans la terre arable comme un fait général (1).

Le nickel et le cobalt pénètrent-ils dans les plantes? C'est la question à laquelle nous avons ensuite essayé de répondre.

On connaissait peu de chose de cette question lorsque nous l'avons abordée. Un pharmacien de Chambon, Legrip, avait indiqué en 1841, à la Société de Chimie médicale, que l'on trouve de l'oxyde de cobalt « dans les produits de combustion » de *Lathyrus odoratus* (ou pois de senteur). Une discussion s'était élevée à la séance sur ce résultat et il fut convenu que des recherches seraient faites pour connaître si l'assertion était fondée; mais rien n'a été publié dans la suite que ce bref procès-verbal (2).

En 1855, un chimiste danois, Forchhammer, ayant recherché les métaux lourds dans les cendres de quelques plantes, a caractérisé le cobalt par la perle de phosphore dans celles du bois de chêne et admis, comme vraisemblable, l'existence du nickel dans les mêmes cendres. Il n'a signalé le cobalt ou le nickel ni dans d'autres bois (pin, bouleau), ni dans aucune des plantes marines *(Zostera marina, Fucus vesiculosus, Padina pavonia)* qu'il a examinées en même temps (3).

Beaucoup plus récemment, en 1903, H. Smith, étudiant la composition chimique de quatre échantillons de bois de *Orites excelsa* R. Br. (Protéacées), provenant de localités différentes de la Nouvelle-Galles du Sud, a trouvé dans les cendres de celui de Mullimbimby du cobalt avec 3 0/0 de manganèse, en sorte qu'il est probable, ajoute-t-il, que du manganèse cobaltifère existe dans la localité. Il a examiné en même temps le bois de trois autres espèces de la même famille, mais il n'y a pas signalé la présence du cobalt (4).

Enfin, en 1919, Cornec a obtenu, à l'aide de la méthode spectroscopique d'Urbain, en partant de 3 kilogrammes de cendres de Laminaires, les raies d'un très grand nombre de métalloïdes et de métaux, parmi lesquelles figurent celles du nickel et du cobalt (5).

Même en éliminant la supposition de causes d'erreurs analy-

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1330 et 1925, t. **37**, p. 326. A la page 327 de ce mémoire, au 6e alinéa, il faut lire supérieures au lieu de inférieures.

(2) *Journ. de Chim. Méd.* (2), 1841, t. 7, p. 121.

(3) *Ann. der Phys. und Chem.* (4), 1855, t. **50** p. 60 et *Oversigt over d. kgl. danske Vid. Selsk.*, 1885, p. 389. Toutefois, dix ans plus tard, dans un long mémoire sur la composition des océans, Forchhammer dit avoir découvert le cobalt dans les cendres de *Zostera marina* (*Philos. Trans. R. Soc.*, 1865, t. **155**, p. 203.

(4) *Chem. News*, 1903, t. **88**. p. 135.

(5) *C. R.*, 1919, t. **168**, p. 513. Le mémoire que nous publions aujourd'hui est le développement de la note que nous avons présentée à la séance du 11 septembre 1922 à l'Académie des Sciences à l'occasion d'une note de M. Vernadsky. Il y a lieu de se reporter à ces deux notes (*C. R. Ac. Sc.*, t. **175**, p. 382 et p. 458; 1922) pour connaître l'historique complet de la question.

tiques dans les observations qui viennent d'être rapportées, on voit que le cobalt et surtout le nickel n'avaient été signalés chez les végétaux que dans un très petit nombre de cas, seulement à l'état de traces indosables, et pas dans toutes les espèces, ni même dans tous les échantillons d'une même espèce, qui avaient été analysées. Il était donc intéressant de reprendre l'étude de cette question à l'aide de notre méthode.

Nous avons analysé les cendres de plus de vingt échantillons tirés d'espèces végétales diverses, en choisissant de préférence les parties utilisées en alimentation. De cette manière, nous comptions recueillir à la fois des données d'intérêt théorique et des données susceptibles d'applications plus directes que celles provenant de parties végétales quelconques.

Échantillons examinés	Poids frais	Poids sec	Cendres	Nickel par kilogr. frais	Cobalt par kilogr. frais
Phanérogames :	gr.	gr.	gr	mg	
Carotte (racine) N° 1	2.020	212	18,5	0,03	présent
Carotte (racine) N° 2	4.500	630	»	0,03	0mg003
Oignon (bulbe)	2.000	306	12,5	0,025	0,020
Pomme de terre (tubercule)	2.540	604	28	0,06	0,015
Carotte (feuille) N° 2	2.100	201	66	0,175	0,030
Épinard (feuille)	1.900	128,5	34	0,16	0,005
Laitue (feuille)	1.940	90	24	0,07	0,0025
Cresson (tige feuillée)	2.100	167	29	0,04	0,012
Tomate (fruit)	1.927	100	11	0,008	0,005
Abricotier (péricarpe charnu)	1.900	297	23	0,10	0,005
Vigne (grain mûr entier)	969	193	9	0,02	0,005
Haricot (jeune gousse entière)	1.769	238	15	0,35	0,005
Haricot blanc (graine mûre)	1.000	»	33	0,54	0,010
Lentille (graine)	1.000	848	23,5	1,36	0,300
Pois (graine mûre)	1.000	890	34	2,00	0,025
Sarrasin (graine)	935	770	24	1,10	0,300
Froment (graine)	900	775	34	0,30	0,010
Froment (son)	985	876	53	0,35	0,010
Avoine (graine)	1.000	888	33,5	0,40	?
Avoine (son) (1)	500	450	17,5	0,40	0,010
Maïs (graine)	1.000	880	14	0,12	0,010
Riz (graine décortiquée et polie)	1.000	880	6	0,015	0,005
Cryptogames :					
Chanterelle (champignon entier)	2.008	160,5	36	0,28	0,170

(1) Matsui, *Journ. Tokyo Chem. Soc.*, 1918, t. 39, p. 459.

Nous présentons sous forme de tableau les résultats que nous avons obtenus. Le nickel a été dosé à l'état de nickeldiméthylglyoxime et le cobalt de cobaltonitrite de potassium.

Les échantillons, soigneusement triés, ont été lavés de façon à les débarrasser de la terre et des poussières adhérentes, puis essuyés et pesés, sauf dans le cas des feuilles et des graines où l'on a trouvé plus pratique de faire la pesée avant le lavage.

Les cendres ont été préparées au four à moufle par combustion en deux temps : premier temps, carbonisation au-dessous du rouge et lessivage de la masse refroidie à l'eau pure ; deuxième temps, calcination du résidu insoluble au rouge sombre en grande surface.

Les cendres laissées par la calcination ont été dissoutes dans l'acide chlorhydrique, la solution obtenue a été additionnée de la liqueur provenant du lessivage de la masse charbonneuse et le tout traité par la chaux et l'ammoniaque, suivant la méthode à laquelle il a été fait allusion plus haut. Finalement, le nickel a été séparé et pesé à l'état de nickeldiméthylglyoxime. Quant au cobalt, il n'y en a presque jamais eu assez pour que, l'ayant précipité à l'état de cobaltonitrite de potassium, on ait pu le recueillir et le peser. On a dû se résoudre, quand il y en avait trop peu, à comparer le volume du précipité jaune, laissé au fond du petit tube dans lequel on l'avait produit, à une gamme de précipités préparés avec des quantités connues de cobalt.

Voir le tableau ci-dessus pour les résultats que nous avons obtenus.

Ainsi, nous avons rencontré le nickel et le cobalt dans tous les organes végétaux que nous avons étudiés : le premier de ces éléments a pu être identifié, chaque fois, par sa combinaison caractéristique avec la diméthylglyoxime ; le second l'a été, sauf dans deux cas, sous la forme non moins caractéristique de cobaltonitrite de potassium. Avec la racine de carotte et la graine d'avoine, la proportion de cobalt s'est trouvée trop faible pour que nous ayons pu extraire de nos échantillons le poids minimum de 0mgr,005 de métal nécessaire à la production des cristaux de cobaltonitrite, mais nous avons obtenu nettement la réaction colorée du cobalt avec la diméthylglyoxime et le sulfure d'ammonium (1). L'intensité de la coloration était alors peu éloignée de celle que donnait, dans les mêmes conditions, 1/200 de milligramme de cobalt.

En comparant les deux dernières colonnes du tableau, on remarque aisément que la proportion du nickel dans un organe végétal l'emporte toujours et de beaucoup sur celle du cobalt. Rapportées au kilogramme de substance fraîche, telle qu'elle se présente lorsqu'on opère sur un organe vivant, nous avons trouvé ces proportions comprises, en effet pour le nickel, entre 0mgr,01 (tomate) et 2 mgr.

(1) La graine d'avoine est une des substances les plus pauvres en cobalt que nous ayons examinées. Dans une première analyse, sur la graine entière, nous n'avions pas trouvé ce métal, mais, plus tard, nous avons vérifié sa présence en opérant sur le son.

(pois); pour le cobalt, entre moins de 0^{mgr},005 (racine de carotte, avoine) et 0^{mgr},3 (lentille).

Les graines, pauvres en eau, étant mises à part, c'est dans les feuilles vertes que l'on trouve le plus de nickel et de cobalt. Le champignon, malgré sa haute teneur en eau, s'est montré relativement riche. Peut-être la présence des deux métaux dans la matière végétale n'est-elle pas simplement passive, mais en relation avec l'activité physiologique des organes?

N° 41. — Sur la mesure du p_H par les méthodes spectrophotométriques. Note de M. Fred VLÈS.

(4.3.1925.)

Dans des recherches antérieures (1) nous avions utilisé le spectrophotomètre pour la mesure du p_H au moyen d'indicateurs, avec construction empirique de courbes reliant l'absorption de la bande de l'indicateur au p_H de tampons étalonnés par d'autres méthodes. Pareil étalonnage empirique a été employé ensuite par Brode (2) et par Holmes (3) dans leurs mesures spectrophotométriques du p_H. L'inconvénient pratique de telles méthodes est que l'absorption de l'indicateur colog. I/I_0, est une fonction de deux variables indépendantes (le p_H, et la concentration de l'indicateur introduit dans un volume dilué de solution), de sorte qu'il faut construire un jeu d'abaques toutes les fois que les conditions expérimentales sont sujettes à s'écarter de l'opération standard d'étalonnage. L'introduction du *degré de tautomérisation*, comme nous l'avions fait, atténue les difficultés, mais ne les élimine pas. On pouvait se demander si les techniques spectrophotométriques n'étaient pas susceptibles de fournir des renseignements plus directs ; nous avons cherché si une expression d'application pratique simple ne pouvait pas être établie entre les *rapports des absorptions* des divers composants spectraux d'un indicateur, et l'équilibre de ceux-ci en fonction du p_H.

I. Soit un indicateur de concentration C, constitué à un certain moment par deux composants spectraux tautomères de concentrations c_1 et c_2, et de constantes d'absorption pour deux longueurs d'ondes différentes k_1 et k'_1 (forme alcaline), k_2 et k'_2 (forme acide). On a, sur les longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 et avec l'épaisseur l, les absorptions :

$$\text{colog}\,(I/I_0)_{\lambda_1} = (k_1 c_1 + k_2 c_2)\,l \quad \text{et} \quad \text{colog}\,(I/I_0)_{\lambda_2} = (k'_1 c_1 + k'_2 c_2)\,l$$

(1) F. VLÈS, *C. R.*, 1922, p. 643.

(2) BRODE. The determination of H ion concentration by a spectrophotometric method, *J. Am. chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 581.

(3) HOLMES. The spectrophotometric determination of H ion concentration, *Ibid.*, 1924, p. 627.

Et comme : $c_1 + c_2 = C$, on a le rapport :

$$\varphi = \frac{\text{colog}\,(\lambda_1)}{\text{colog}\,(\lambda_2)} = \frac{k_1 + k_2\left(\frac{C}{c_1} - 1\right)}{k'_1 + k'_2\left(\frac{C}{c_1} - 1\right)}$$

II. En prenant d'autre part l'équilibre de dissociation de l'indicateur en fonction des ions H, tel qu'il serait donné en première approximation à partir de la loi d'Ostwald, par le calcul classique de l'équilibre entre un acide faible et son sel, on a, si K est la constante de dissociation *apparente* (1) de l'indicateur :

$$c_1 = \frac{KC - H^2}{H + K}$$

d'où il vient :

$$\varphi = \frac{k_1 K + k_2 H + H^2 \frac{k_2 - k_1}{C}}{k'_1 K + k'_2 H + H^2 \frac{k'_1 - k'_2}{C}} \qquad (I)$$

Dans les p_H qui ne sont pas extrêmement bas, les termes en H^2 deviennent pratiquement négligeables, de sorte qu'il reste en première approximation :

$$H = K\,\frac{k_1 - \varphi k'_1}{\varphi k'_2 - k_2} \qquad (II)$$

Les ions H pourraient donc, dans ces conditions être obtenus en fonction du rapport des absorptions φ, indépendamment de la concentration et de l'épaisseur de l'indicateur (2) *sans étalonnage empirique préalable.*

Nous avons essayé sur divers indicateurs le degré d'application pratique de la formule II en comparant au calcul des mesures faites dans des tampons étalonnés. Les courbes expérimentales $\varphi = f(p_H)$ se sont montrées de deux catégories :

1. Les unes (*indicateurs « normaux »*) ont présenté une allure régulière, avec une dérivée toujours de même signe pour un indicateur donné. Avec certains produits (cresol-red) la courbe expérimentale a suivi sensiblement la courbe calculée ; avec d'autres, il a existé entre elles un très léger décalage, nul sur la constante p_K, progressif vers les extrémités ; cet écart, qui pourrait d'ailleurs peut-être relever d'erreurs systématiques sur une constante (3), peut en tout

(1) Définie par le 1/2 virage, correction de salinité éventuellement faite sur p_K.

(2) Tant que φ est lui-même indépendant de cette concentration, par conséquent au-dessus d'une certaine concentration limite. L'utilisation des formules ci-dessus implique évidemment qu'on est dans une zone de concentration où la loi de Beer s'applique à l'indicateur, à p_H constant.

(3) Les indicateurs à forme jaune pâle, peuvent avoir les incertitudes de constantes en raison de la moindre précision des mesures dans la région bleue du spectre où ils absorbent dans cet état. D'autre

cas être facilement éliminé par un terme de correction empirique qui permet l'usage pratique du calcul.

2. D'autres indicateurs *(indicateurs anormaux)* ont présenté des anomalies, la courbe expérimentale $\varphi = f(p_H)$ ayant des boucles dans lesquelles la dérivée change de signe. Ces indicateurs ont cadré avec

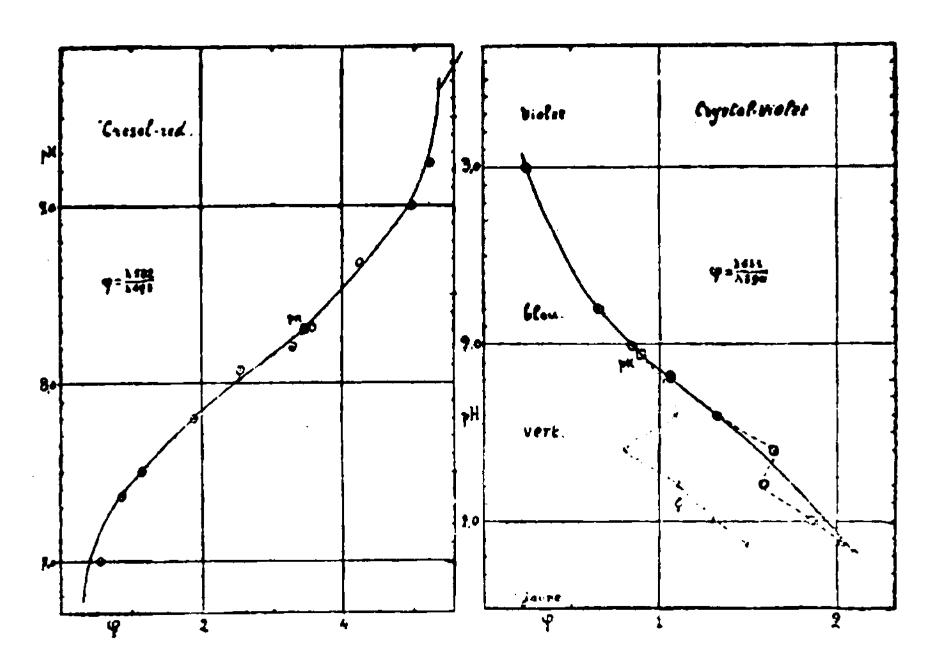


Fig. 1. — Courbes $\varphi = f(pH)$: ——— Courbes calculées par la formule II; Θ, points expérimentaux; pK, Constantes. — Indicateur normal : *rouge crésol*, $\varphi = \frac{\lambda\,582}{\lambda\,493}$. — Indicateur avec anomalies : *violet hexaméthylé*, $\varphi = \frac{\lambda\,632}{\lambda\,590}$; - - - anomalie de la courbe expérimentale, mélange des premières minutes; ...... anomalie du mélange de 16 heures.

la formule, dans les mêmes conditions que les indicateurs normaux, en dehors de la région des anomalies. Celles-ci paraissait liées à l'existence d'un troisième constituant spectral dont le calcul ne tient pas compte.

Voici quelques exemples des deux catégories (*fig.* 1) :

1° *Indicateurs normaux.* — *Cresol red* de Clark (o-crésol-sulfonephtaléine). L'accord entre les courbes calculée et réelle s'est fait, pour l'échantillon examiné, avec une approximation de la seconde

part, pour les échantillons commerciaux d'indicateurs, tel qu'on est conduit à les utiliser pour les mesures pratiques, il intervient visiblement des impuretés spectrales : les constantes ne sont pas toujours identiques dans des produits d'origines différentes.

décimale de p_H. (1). Les constantes d'absorption ont été déterminées sur échantillons à p_H 12 et p_H 4, pour λ 582 (bande du composant violet) et λ 493 (flanc de la bande du composant jaune) : $k_1 = 2{,}62.10^5$; $k_2 = 0$; $k'_1 = 0{,}474.10^5$; $k'_2 = 0{,}302.10^5$ (grs/cm³) ; K = 8,30.

p_H du tampon..	7,36	7,80	8,08	8,20	8,31	8,68	9,24
p_H calculé	7,38	7,82	8,03	8,26	8,36	8,60	9,31
Δ............	+0,02	+0,02	−0,05	+0,06	+0,05	−0,08	+0,07

L'étude systématique de la concentration de l'indicateur a montré que φ était pratiquement indépendant de celle-ci au-dessus de 7.10^{-6} gr./cc. (jusqu'au moins 15.10^{-6}).

Brom-phénol-blue de Clark (tétra-bromo-phénol-sulfone-phtaléine). Constantes déterminées dans p_H 9 et p_H 2, pour λ 595 et λ 493 : $k_1 = 892{,}5.10^3$; $k_2 = 0$; $k'_1 = 75{,}0.10^3$; $k'_2 = 105.10^3$; K inclus erreur saline = 3,80). Assez bon accord, avec léger décalage systématique aux deux bouts de la courbe, inférieur à 0,1 p_H ; sa correction empirique est donné par :

$$p_H \text{ réel} = p_H \text{ calc.} - a\,(\log 1/K - p_H \text{ calc.})$$

avec *a* très petit (0,07).

Le *méthylorange* (calculé par M. Vellinger à partir des données de Thiel, Dassler et Wülfken) (2) paraît se comporter de façon analogue (λ 513 et 478) ; le *brom-thymol-blue* de Clark de même.

2° *Indicateurs anormaux.* — Le *cristal violet* (violet hexaméthylé) a montré d'une façon nette l'intervention d'un troisième terme : on sait qu'entre p_H 3 et p_H 1 la forme violette (bande λ 592) se transforme en forme verte (λ 632), et que celle-ci se détruit progressivement pour donner un composant jaunâtre ; il y a donc pour une région erreur systématique sur l'estimation des constantes de la forme verte. Le rapport φ pour λ 632/λ 590 donne vers p_H 1,3 une anomalie en boucle d'allure caractéristique, qu'on peut regarder comme le raccord des divers équilibres. Dans le cas particulier du cristal-violet, la décoloration des solutions vertes est une lente fonction du temps, de sorte que les mesures initiales ou tardives ne donnent pas les mêmes valeurs, quoique l'anomalie se conserve. L'accord de la courbe expérimentale avec le calcul se fait convenablement pour une branche de la courbe dans les p_H supérieurs à log 1/K.

Une courbe à anomalie est présentée aussi par le *rouge méthyle-(o-)* qui possède également trois composants spectraux (anomalie entre p_H 1 et p_H 4, calcul d'après les données de Thiel, Dassler et Wülfken).

(1) Une approximation de 0,01 sur le p_H supposerait ici, indépendamment de toutes autres causes d'erreur (erreurs salines, erreurs sur les constantes, etc.) une détermination expérimentale des colog $\frac{I}{I_0}$ à 1 0/0 près. Il faut donc de bonnes mesures, soigneusement établies par moyennes de plusieurs lectures.

(2) THIEL, DASSLER et WÜLFKEN, *Fort. d. chem. phys. und physik. chem.*, 1924, t. 18, p. 3.

N° 42. — Sur le mode de décomposition pyrogénée brusque, à haute température, du formiate de méthyle, par **Mlle Eglantine PEYTRAL.**

(27.2.1925.)

Le formiate de méthyle utilisé est celui du commerce préalablement ainsi traité : Rigoureuse neutralisation à la soude puis distillation en présence de chlorure de calcium non employé en grand excès. Traitement du liquide recueilli entre 31 et 35° par un grand excès de chlorure de calcium pour retenir l'eau et l'alcool méthylique non séparés par la première distillation, et nouveau fractionnement. Le fluide recueilli est celui qui passe entre 31°,9 et 32°,8 sous la pression de 755 mm. Il a donc un point d'ébullition moyen de 32,35° à 755 mm., soit 32°,2 à 760 mm. Schumann donne 32°,3 par point d'ébullition du formiate de méthyle pur à 760 mm.

La densité, prise par la méthode du flacon, du formiate ainsi purifié, est 0,9781 à 16°3, soit 0,9794 à 15°. Beilstein rapporte que, d'après Grodski et Krämer, la densité du formiate de méthyle à 15° est 0,9797.

Les expériences sont faites selon la méthode habituelle : Passage des vapeurs du liquide chauffé dans un tube en platine de 2 mm. de diamètre maintenu sur une longueur de 11 cm. à une température voisine de 1150°.

Essais préliminaires. — En 46 secondes, les vapeurs de 1^gr,535 de formiate passent dans le tube chauffé. On recueille un volume de gaz qui, — déduction faite de l'air provenant de l'atmosphère libre de l'appareil, — mesure à l'état sec, à 0° et 760 mm., 1103 cc. Dans le réservoir en platine fixé au serpentin de l'appareil réfrigérant, il y a condensation de 17 mgr. de matière entièrement soluble dans l'eau. La solution est parfaitement incolore, fournit avec le réactif argentique des aldéhydes un précipité d'argent, et, titrée sous la forme d'hexaméthylène-tétramine à l'aide d'une solution ammoniacale titrée, donne un nombre correspondant à 13 mgr. d'aldéhyde formique. En soumettant, d'autre part, à la même méthode de titrage, l'eau de la cuve sur laquelle les gaz de pyrogénation sont recueillis, on trouve que cette eau contient 340^mgr,5 de la même aldéhyde. Enfin une petite quantité de cette aldéhyde se trouve encore libre dans le gaz recueilli (1). Ce gaz, agité avec

(1) Pour caractériser plus sûrement la nature de cette aldéhyde, on fait une expérience en condensant les produits de la pyrogénation dans le réservoir en platine refroidi dans la glace et dans un tube à boules contenant de l'eau également refroidie vers zéro degré. Le mélange du liquide condensé et de la solution aqueuse du tube à boules est versé dans un flacon de deux litres plein d'H^2S, et abandonné à lui-même à la température ordinaire. Il ne tarde pas à se produire un très léger précipité de soufre dû à la présence d'une trace d'air dans l'atmosphère du flacon, puis un précipité blanc, grumeleux, dont

de l'eau pure, donne une solution qui brunit très rapidement, à froid, par addition d'un peu de réactif argentique. Cette dernière quantité d'aldéhyde est du reste entièrement absorbée par l'acide sulfurique fumant lors de l'analyse du gaz, son volume est ainsi facilement évalué.

Le gaz recueilli présente, à l'état pur et sec, la composition suivante, sur 100 volumes :

Anhydride carbonique	1.8
Vapeurs d'aldéhyde formique	0.6
Oxyde de carbone	53.0
Hydrogène	43.1
Acétylène	0.0
Méthane	1.5
	100.0

Les produits principaux fournis par la décomposition du formiate de méthyle sont donc l'aldéhyde formique, l'oxyde de carbone et l'hydrogène. Ces deux derniers gaz peuvent provenir, soit d'une décomposition *primaire* du formiate de méthyle :

(1) $$HCOOCH^3 = 2CO + 2H^2$$

soit de la décomposition *secondaire* de l'aldéhyde formique provenant elle-même du dédoublement primitif de ce formiate :

(2) $$HCOOCH^3 = 2HCOH$$

(3) $$2HCOH = 2CO + 2H^2$$

Dans l'une et l'autre hypothèse ou devrait avoir volumes égaux

la masse augmente pendant quelque temps. Au bout de quelques jours, le mélange est filtré et le précipité lavé puis séché dans le vide, à une chaleur assez douce, jusqu'à volatilisation partielle du produit. Le résidu obtenu est brûlé dans un faible courant d'oxygène pur traversant un tube à combustion dont on a préalablement chauffé la moitié au rouge pour amener ensuite, progressivement, les différents points de la nacelle contenant la substance à la même température. Les produits de la combustion sont reçus dans une solution d'hypobromite de sodium avec excès de soude contenue dans des tubes à boules et un flacon. On dose dans ce liquide, après acidulation et expulsion du brome, l'acide sulfurique formé, par le chlorure de baryum. On trouve ainsi, toutes corrections faites, que pour un poids de matière sulfurée de 0gr,0481, il s'est formé 0gr,2624 de sulfate de baryum correspondant à 0gr,036 de soufre, soit 74,8 0/0. Le trithiométhylène $(CH^2S)^3$ qui se forme comme on sait par l'action de H^2S sur une solution aqueuse de méthanal n'en contient que 69,6 0/0. La différence entre ces deux chiffres provient de la trace de soufre étranger, environ 3 mgr. dont il a été question plus haut.

d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Or, l'expérience montre que ces volumes sont notablement différeuts : Il y a excès d'oxyde de carbone et le déficit d'hydrogène est trop grand pour être attribué à la diffusion de ce gaz à travers les parois du tube chauffé (1). Il est donc nécessaire que se produise soit une réaction absorbant de l'hydrogène, telle que l'hydrogénation réversible de l'aldéhyde formique :

(4) $$HCOH + H^2 \rightleftarrows HCH^2OH$$

soit une réaction ou une décomposition donnant de l'oxyde de carbone, sans formation concomitante d'hydrogène, telle que le dédoublement du formiate de méthyle en oxyde de carbone et alcool méthylique :

(5) $$HCOOCH^3 = CO + HCH^2OH$$

Dans ces deux cas la quantité d'alcool méthylique est la même, elle est précisément proportionnelle au déficit d'hydrogène constaté. Or, la diffusion de l'hydrogène à travers le tube en platine pendant l'expérience de pyrogénation est négligeable. Elle ne saurait dépasser quelques dix millièmes du volume de gaz recueilli puisque la richesse de ce gaz est inférieure à 43 centièmes et qu'avec de l'hydrogène pur la perte n'atteint qu'un millième.

Dans ces conditions la quantité d'alcool méthylique qui a pris naissance dans cette expérience préliminaire est égale à :

$$\frac{1103 \times (0,530 - 0,431)}{22,41} = 4,87$$

Les produits de décomposition du formiate de méthyle et leurs proportions relatives sont ainsi déterminés. Pour confirmer ces résultats, il est facile de montrer que la somme des éléments, carbone, oxygène, hydrogène, contenus dans l'ensemble des corps qui se sont formés est égale, respectivement à la masse de chacun de ces éléments contenus dans le poids de formiate de méthyle évaporé :

(1) En faisant passer dans le tube de platine chauffé un volume d'hydrogène pur égal, à 0 et 760, à 1105 cc. en 1 h. 31 m. 30 s., on a recueilli à la sortie du tube 974 cc. de ce corps. La diffusion est donc de 0cc,024 par seconde, soit 1cc,1 pendant la durée de l'expérience précédente; ce nombre ne représente que le millième du volume du gaz recueilli.

Comme on le sait, cette diffusion de l'hydrogène à travers les parois du tube de platine est due à la formation d'une solution solide de l'hydrogène dans le platine, solution qui perd ensuite la majeure partie de son hydrogène à la surface extérieure du tube grâce à ce fait que cette surface se trouve plongée dans la flamme du gaz d'éclairage, brûlant avec excès d'air, où la tension de l'hydrogène libre est beaucoup plus faible que dans l'intérieur du tube.

Corps	Masse	C	O	H
	mg			
Aldéhyde formique (réservoir et cuve)..	353,5	141,3	188,6	23,6
Aldéh. form. $\frac{1103 \times 0,006}{22,41}$ mol. mg. (gaz).	8,9	3,6	4,7	0,6
Alcool méthylique 4,87 mol. mg........	156,0	58,5	77,9	19,6
Oxyde de carbone $\frac{1103 \times 0,530}{22,41} \times 28$...	730,4	313,0	417,4	»
Hydrogène $\frac{1103 \times 0,431}{22,41} \times 2,02$.........	42,9	»	»	42,9
Anhydride carbonique $\frac{1103 \times 0,018}{22,41} \times 44$.	39,0	10,6	28,4	»
Méthane $\frac{1103 \times 0,015}{22,41} \times 16,03$	11,8	8,9	»	2,9
Éther non décomposé................ .	192,5	77,0	102,6	12,9
Sommes..............................	1535,0	612,9	819,6	102,5
Éther évaporé........................	1535,0	613,7	819,2	103,1

L'erreur ne dépasse pas 1 millième sur le carbure et 2 millièmes sur l'oxygène : pour l'hydrogène elle est voisine de 6 millièmes à cause de la faible diffusion de ce gaz à travers les parois du tube en platine.

Outre les cinq réactions possibles indiquées, il en est une sixième qui semble devoir se produire dans la décomposition du formiate, c'est celle, *primaire*, qui fournit sensiblement volumes égaux d'anhydride carbonique et de méthane :

(6) $$HCOOCH^3 = CO^2 + CH^4$$

Mais la quantité d'éther décomposé suivant cette équation ne représente que quelques centièmes de la masse de ce corps ayant traversé le tube en platine. La réaction *(6)* est donc d'un intérêt tout à fait secondaire :

Pour déterminer avec certitude les réactions produites dans la décomposition pyrogénée étudiée, une série d'expériences sont faites où la vitesse de passage des vapeurs d'éther dans le tube chauffé varie tout en restant dans les limites voulues permettant de maintenir ce tube sensiblement à température constante, condition nécessaire pour la comparaison des résultats obtenus.

Expériences définitives. — Quatre déterminations seulement, y compris celle préliminaire, — sont utilisables. Le tableau suivant résume les résultats auxquels elles conduisent :

Expériences	I	II	III	IX
Durée	46'	49	45	47
Masse d'éther évaporé	1585mg	1451	980	968
Masse d'aldéhyde libre	333,5	98,7	17,2	8,6
Volume du gaz pur à 0 et 760	1103cc	1093	1088	1113
Composition du gaz sur 100 volumes :				
CO	53,0	56,4	54,1	53,8
H^2	43,1	41,1	44,1	44,6
Vapeurs d'aldéhyde	0,6	1,0	0,8	0,7
CO^2	1,8	0,9	0,7	0,5
C^2H^2	0,0	0,0	0,2	0,0
CH^4	1,5	0,6	0,1	0,4
Masse vapeurs d'aldéhyde du gaz	8mg9	14,7	11,7	10,4
Masse d'éther non décomposé	192,5	261,3	0,0	0,0
Masse d'alcool méthylique formé	156,0	240,0	155,0	146,2
Valeur de *n* (1)	1,03	0,90	0,78	0,75

Les essais préliminaires indiquent que trois décompositions primaires principales sont possibles :

(1) $$HCOOCH^3 = 2CO + 2H^2$$

(2) $$HCOOCH^3 = 2HCOH$$

(5) $$HCOOCH^3 = CO + HCH^2OH$$

Si elles se produisent, elles constituent évidemment des réactions *simultanées*, et alors les rapports des coefficients de réaction de deux quelconques de ces trois réactions doivent toujours être les mêmes, quelle que soit l'epoque à laquelle on fait la comparaison (2) c'est-à-dire quelle que soit la valeur de *n*.

Il est remarquable aussi que si la réaction (2) se produit, comme il est probable, la réaction :

(3) $$HCOH = H^2 + CO$$

est nécessaire, ainsi qu'il a été montré dans un mémoire antérieur (3). Dans ce cas l'hydrogène dosé dans le mélange gazeux

(1) Nombre moyen de molécules qui traversent le tube en platine par seconde.

(2) J. A. Muller, *C. R.*, t. 169, p. 793.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p 113.

provient de cette dernière décomposition secondaire et non de la décomposition primaire *(1)*.

Ainsi les deux seules décompositions primaires principales indépendantes possibles dont les décompositions *(1)* et *(5)* *(1)* qui fournit l'hydrogène, *(1)* et *(5)* qui fournissent l'oxyde de carbone.

Or, le coefficients r_1 de la réaction *(1)* est égal à la moitié du nombre de molécules milligrammes d'hydrogène formé, divisé par le nombre de molécules d'éther sel évaporé, alors que le coefficient r_5 de la réaction *(5)* est égal au nombre de molécules milligrammes d'alcool méthylique divisé par celui correspondant à l'éther évaporé. On a :

Expériences	I	II	III	IV
Valeur de r_1	0,414	0,413	0,656	0,690
— r_5	0,189	0,310	0,297	0,283
— $\frac{r_5}{r_1}$	2,19	1,33	2,21	2,44

Les différentes valeurs des rapports $\frac{r_1}{r_5}$ ne sont pas constantes : donc les décompositions simultanées *(1)* et *(5)* ne se produisent pas ; la seule réaction primaire principale est la réaction *(2)*. L'hydrogène et l'oxyde de carbone sont donnés par la décomposition secondaire *(3)*, l'alcool méthylique par la réaction limitee *(4)* :

$$(4) \qquad HCOH + H^2 \rightleftarrows HCH^2OH$$

Si l'oxyde de carbone et l'hydrogène proviennent réellement d'une décomposition secondaire de l'aldéhyde formique, le produit du coefficient r_3 de la réaction *(3)* par n doit être constant. Or ce coefficient est alors égal au nombre de molécules d'oxyde de carbone formé divisé par la somme de ce nombre et de ceux correspondant à l'aldéhyde libre et à l'alcool méthylique formé.

On trouve :

Expériences	I	II	III	IV
Valeur de r_3	0,609	0,710	0,821	0,838
— n	1,03	0,90	0,78	0,75
— nr_3	0,628	0,637	0,640	0,628

La moyenne des produits nr_3 est égale à 0,633, nombre qui ne diffère que de 1 0/0 des produits maximum et minimum trouvés :

l'hydrogène et l'oxyde de carbonne prennent bien naissance selon la réaction secondaire *(3)*.

Le formiate de méthyle se décompose donc, brusquement, à haute température, de la façon suivante : Décomposition primaire avec scission de la molécule de l'éther sel en deux molécules d'aldéhyde formique, décomposition de l'aldéhyde formée en oxyde de carbone et hydrogène, enfin réaction secondaire limitée qui consiste en l'hydrogénation partielle de l'aldéhyde.

Le mode de décomposition du formiate de méthyle est donc bien différent de celui de l'acide acétique, son tautomère, étudié précédemment (1). La déformation primaire brusque de l'acide acétique est une condensation de deux molécules d'acide avec formation d'une molécule d'anhydride acétique et une molécule d'eau. La décomposition primaire brusque du formiate de méthyle est, au contraire, tout à fait comparable à celle de l'acétate de méthyle, son homologue immédiatement supérieur, dont la molécule commence par se scinder en une molécule de méthanal et une molécule d'éthanal (2).

Ces remarques montrent l'utilité de la connaissance des différents modes de décomposition brusque des corps à haute température pour la détermination de la constitution moléculaire de ces corps.

(1) *Bull.*, t. 31, p. 113.
(2) *Bull.*, t. 31, p. 113.

LA CONSTITUTION DES ACIDES NUCLÉIQUES

APERÇU SUR QUELQUES RAPPORTS ENTRE PRINCIPES PHOSPHORÉS DES TISSUS

Conférence faite au Collège de France
(Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU)
le samedi 21 février 1925.

Par M. Maurice JAVILLIER,

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences.
Directeur de Laboratoire à l'Institut des Recherches Agronomiques.

Dans toute cellule vivante, il existe, en un point variable d corps cellulaire, un organite nettement délimité et hautement différencié que l'on appelle un noyau, noyau dont les histologistes nous ont décrit les moindres finesses et les moindres variations de structure, comme aussi les affinités particulières pour les matières colorantes (1).

Ce noyau joue un rôle considérable dans la vie de la cellule. Entre lui et le cytoplasme, c'est une suite d'échanges et d'interactions continus qui assurent l'exercice normal des fonctions de nutrition et de reproduction.

En raison de cette importance du noyau dans la vie cellulaire, tout ce qui en éclaire la composition chimique mérite de retenir particulièrement l'attention. Or les acides nucléiques représentent *les constituants fondamentaux des noyaux*, on peut même dire qu'ils en sont *la véritable caractéristique chimique*. Ils s'y trouvent liés à des protides de caractère plus ou moins basique, formant avec eux ces combinaisons lâches que l'on appelle des *nucléoprotéides*.

Depuis que le premier type en a été découvert par Miescher, en 1874, dans les spermatozoïdes du saumon, et que le nom même d'acide nucléique a été créé par Altmann en 1889, ces acides

(1) Dans les cas exceptionnels où il n'existe pas de noyau morphologiquement différencié, comme dans les Bactériacées, on trouve des substances nucléaires plus ou moins diffuses dans le cytoplasma.

ont été étudiés par un grand nombre de chercheurs. Dans cette conférence je me propose, sans m'arrêter au développement historique des faits et sans insister sur ceux qui paraissent fermement établis, de résumer ce que leurs travaux nous ont appris de la constitution des acides nucléiques; puis, sans retenir les points de vue si multiples auxquels ils intéressent le chimiste biologiste, je désire esquisser celui qui m'a conduit à me familiariser avec leur histoire chimique, et à rechercher certains rapports quantitatifs entre principes phosphorés des tissus.

Et d'abord, un premier fait. On paraît admettre qu'il existe deux types d'acides nucléiques : l'un qui existerait chez les plantes, l'autre chez les animaux. Il y aurait des acides *phytonucléiques* et des acides *zoonucléiques*, peut-être même, a-t-on pensé, *un* acide phytonucléique et *un* acide zoonucléique. Si cela était, ce serait un fait fort important. Je n'hésite pas à dire que ce serait la distinction la plus fondamentale que l'on aurait trouvée entre les deux grands règnes de la nature organisée. Mais je pense que l'on a généralisé beaucoup trop hâtivement et qu'il faudra bientôt revenir sur une distinction aussi absolue.

Les acides nucléiques ne sont pas des corps qu'il soit très simple d'obtenir à l'état de pureté. Ceci explique bien des données discordantes. On ne s'est pas assez avisé, au début surtout, de la facilité avec laquelle ils peuvent subir le premier stade de leur hydrolyse.

Ce ne sont pas non plus des corps d'aspect très séduisant pour le chimiste; ils ne cristallisent pas. Insolubles dans l'eau, ils se dissolvent aisément dans les liqueurs alcalines et dans certaines solutions de sels neutres. Ils précipitent par l'acide chlorhydrique. L'alcool précipite les nucléates alcalins de leur solution. Beaucoup de nucléates de métaux lourds sont peu solubles ou insolubles. On met à profit ces propriétés pour leur préparation dont il ne sera pas ici question.

L'analyse élémentaire montre qu'ils renferment du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du phosphore; mais, pour un même acide nucléique, la proportion pour cent des éléments n'est pas strictement identique dans les différentes analyses publiées, ce qui montre suffisamment que les chimistes n'ont pas eu en mains exactement le même corps ou des corps également purs. Aussi, sans nous arrêter aux données analytiques, abordons tout de suite l'examen des produits de leur dégradation, examen qui nous conduira à un concept de leur constitution.

C'est le moment de se rappeler qu'il semble exister, avons-nous dit, deux types d'acides nucléiques : l'un qui se rencontrerait chez les végétaux, l'autre chez les animaux. En fait, cette notion s'est trouvée établie, d'une part, sur l'examen de deux acides d'origine végétale extraits l'un de la levure de bière, l'autre de l'embryon de blé et d'autre part, sur l'examen d'acides extraits de quelques glandes d'animaux supérieurs (thymus du veau, rate, foie et pancréas du bœuf) et du sperme des poissons.

Examinons d'abord les *produits de leur hydrolyse totale*, hydrolyse qui s'accomplit sous l'influence des acides à divers degrés de

dilution (1), pendant des temps variables et à des températures allant de la température ordinaire à celle de l'ébullition, suivant les produits de décomposition que l'on veut obtenir à l'état d'intégrité. Cette hydrolyse s'accomplit aussi sous l'influence de réactifs physiologiques, de diastases spécifiques, dont, intentionnellement, il ne sera pas ici question pour ne pas nous étendre du côté de la biologie pure.

L'acide nucléique de levure libère par hydrolyse totale :

1° De l'acide phosphorique ;

2° Des bases appartenant aux groupes de la purine et de la pyrimidine, les premières se libérant beaucoup plus facilement que les secondes, par exemple sous l'influence de l'acide sulfurique à 2 0/0 en quelques heures d'ébullition ;

3° Une matière sucrée.

De l'acide phosphorique rien à dire ; c'est de l'acide ortho-phosphorique, ce qui n'implique pas nécessairement qu'il soit sous cette forme dans la molécule de l'acide nucléique.

Les bases, dont nous devons la connaissance aux travaux classiques de Kossel (2), sont, pour les bases puriques : l'*adénine*, $C^5H^5N^5$ qui est la 6-amino-purine :

```
N══C-NH²
|   |
HC  C-NH
||  ||    >CH
N───C───N
```

et la *guanine* $C^5H^5N^5O$ qui est la 2-amino 6-oxypurine :

```
   HN───CO
    |   |
H²N-C   C-NH
    ||  ||    >CH
    N───C───N
```

Il y faut joindre la *xanthine* ou 2-6-dioxypurine et l'*hypoxanthine* ou 6-oxypurine :

```
HN───CO              HN───CO
|    |               |    |
OC   C-NH            HC   C-NH
|    ||    >CH       ||   ||    >CH
HN───C───N           N────C───N
```

Mais ces dernières ne se rencontrent qu'en faible proportion par

(1) On emploie l'acide sulfurique à des dilutions de 8 à 25 0/0, à 100° ou au-dessus pendant plusieurs heures. On emploie aussi l'acide nitrique à 40 0/0 à froid pendant 15-20 jours, ou l'acide fluorhydrique à 20 0/0 à chaud pendant 12 heures.

(2) Une longue série d'importants travaux publiés de 1879 à 1903 dans *Zeit. f. physiol. Chem.*, *Archiv. f. Anat. u. Physiol.*, *D. ch. G.* Pour les travaux les plus classiques il ne sera pas donné de références bibliographiques. Les chiffres entre crochets renvoient à l'index qui figure en fin du texte.

rapport aux précédentes et sont, de toute évidence, des produits secondaires résultant respectivement de l'hydratation avec libération d'ammoniac de la guanine et de l'adénine. C'est une réaction analogue qui se passe dans les organismes au début de la dégradation des bases puriques. Il paraît légitime d'admettre que, seules, existent dans la molécule intacte de l'acide nucléique de levure, guanine et adénine.

Les bases pyrimidiques sont : la *cytosine* $C^4H^5N^3O$, qui est la 6-amino-2-oxy-pyrimidine et l'*uracile* $C^4H^4N^2O^2$, qui est la 2-6-dioxypyrimidine :

```
N ══ C-NH²            HN ── CO
|    |                |     |
OC   CH               OC    CH
|    ||               |     ||
HN ── CH              HN ── CH
```

On remarquera que l'uracile diffère de la cytosine par transformation du groupement $= \underset{|}{C}-NH^2$ en groupement $= CO$, transformation analogue à celle qui permet de passer de l'adénine à l'hypoxanthine. Jusqu'ici on admettait cependant que l'uracile est un produit primaire de l'hydrolyse, c'est-à-dire qu'elle existe réellement dans la molécule de l'acide nucléique. Une observation très récente (1925) de Jones et Perkins [**35**] tend à nous faire revenir sur cette opinion; mais pour l'instant, nous nous en tiendrons à celle qui est classique et nous admettrons, au moins provisoirement, que l'acide de levure renferme en proportions équimoléculaires : adénine, guanine, cytosine et uracile.

La matière sucrée, que l'on retire du liquide obtenu dans l'hydrolyse à chaud par l'acide sulfurique à 2 0/0, et que l'on obtient bien cristallisée, est un pentose dont le point de fusion est 87°, le pouvoir rotatoire α_D — 19°,5; il donne une benzylphénylhydrazone fondant à 128°, une phénylosazone fondant à 163° et une parabromophénylosazone fondant à 180-185°, ces deux dernières identiques à celles du *d*-arabinose; il fournit par oxydation un acide trioxyglutarique inactif. Ce pentose a été identifié avec le *d-ribose* par Levene et Jacobs [**38**; **40**.].

```
         H    H    H                        H     H     H
CH²OH-C ── C ── C ── CHOH        HO²C-C ── C ── C ── CO²H
      |    OH   OH    |                OH    OH    OH
      |______ O ______|
```

d-Ribose.

Acide ribotrioxyglutarique.

C'est là une notion fort importante qui fait pénétrer les pentoses parmi les principes sucrés fondamentaux de la chimie végétale. Ceux-ci n'étaient représentés jusqu'ici que par le *l*-arabinose et le *l*-xylose ou leurs produits de condensation. Observons que le ribose de l'acide phytonucléique est le *d*-ribose alors que les autres pentoses naturels sont des sucres de la série *l*. Le ribose correspond à l'adonite qui est la seule pentite existant à l'état naturel.

La présence du ribose dans l'acide nucléique de levure explique que celui-ci fournisse fortement les réactions colorées des pentoses.

Voyons maintenant quels produits fournit l'*hydrolyse totale de l'acide nucléique du thymus*.

Celui-ci libère :

1° De l'acide phosphorique;

2° Des bases puriques qui sont, comme dans le cas précédent l'*adénine* et la *guanine* et, secondairement, l'*hypoxanthine* et la *xanthine;* des bases pyrimidiques qui sont la *cytosine* et, au lieu de l'uracile, la *thymine* $C^5H^6N^2O^2$ qui en est un dérivé méthylé; c'est la 5-méthyl-2-6-dioxypyrimidine :

```
HN—CO
|   |
OC  C-CH³
|   ||
HN—CH
```

3° Des corps qui dérivent de la destruction d'un groupement sucré: l'acide lévulique qui est l'acide acétyl-propionique CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO^2H et l'acide formique. On en a déduit que le groupement sucré présent dans l'acide zoonucléique est un glucide en C^6.

Ainsi existe-t-il entre les deux types d'acides nucléiques au moins deux différences fondamentales : la première porte sur la nature de l'une des bases : uracile d'une part, thymine d'autre part; on peut donc dire que l'un est un acide uraci-nucléique et l'autre un acide thymino-nucléique. La deuxième différence porte sur la nature des groupements sucrés : pentose d'une part, hexose d'autre part.

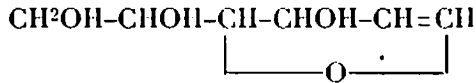
Mais la nature du sucre dans l'acide nucléique du thymus reste encore indécise. Feulgen [5] a observé que l'acide thymo-nucléique, ou mieux un acide qui n'en diffère que par l'élimination des bases puriques et que l'on appelle *acide thyminique*, offrent des réactions particulières qui s'accordent mal avec l'hypothèse de l'existence dans leurs molécules d'un hexose ordinaire sous sa forme oxydique tel que le glucose :

```
           H    H    OH   H
           |    |    |    |
CH²OH-C——C——C——C——CHOH
           |    |    |    |    |
           OH   |    H    OH   |
                |——————O———————|
```

Ainsi, les deux corps sont d'une extrême sensibilité aux acides étendus; ils forment avec facilité des composés humiques. Les deux corps sont d'une grande sensibilité aux alcalis qui, même à faible concentration et à basse température, les colorent. L'acide thyminique et l'acide thymonucléique hydrolysé par l'acide sulfurique à 10 0/0, recolorent très rapidement (en quelques secondes) la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. C'est là une réaction d'aldéhyde vrai que le glucose ne donne que très faiblement et très lentement. Enfin les mêmes substances imprégnant un copeau de sapin que l'on plonge dans des vapeurs d'acide chlorhydrique

fournissent la coloration verte que donnent dans les mêmes circonstances les dérivés furaniques ou dihydrofuraniques. Ces deux réactions sont négatives avec l'acide thymonucléique non hydrolysé, c'est-à-dire avec l'acide dont la fonction réductrice des groupements sucrés est bloquée par des bases. La même chose se passe avec la dihydrazone de l'acide thyminique.

Feulgen fait encore observer que la formule attribuable à l'acide thymonucléique, si ses groupements hydrocarbonés sont du glucose, nécessite des pourcentages de carbone, d'azote, de phosphore, plus faibles que ceux qui résultent de l'analyse élémentaire et il se trouve ainsi entraîné à admettre la présence dans cet acide nucléique d'un corps de poids moléculaire inférieur à $C^6H^{12}O^6$. Il émet l'hypothèse qu'il s'agirait d'un corps du type du *glucal*, corps qui dérive du glucose par déshydratation et réduction, qui répond à la formule $C^6H^{10}O^4$, et fut obtenu par Emile Fischer (1) par réduction au moyen de l'hydrogène naissant du pentacétylbromoglucose et saponification :



Les propriétés que Feulgen attribue au sucre de l'acide nucléique sont celles qu'Emile Fischer attribuait au glucal dans sa première publication. Or, ce savant et ses collaborateurs, Bergmann et Schotte (2), ayant plus tard obtenu le glucal à l'état cristallisé et pur, ont reconnu que ses propriétés ne sont pas celles qu'ils lui avaient initialement attribuées. Aussi l'hypothèse que le glucide de l'acide thymonucléique serait le glucal doit-elle être rejetée.

Steudel et Peiser [**64, 65**] interprètent les observations de Feulgen en montrant qu'il se fait sous l'influence de l'acide sulfurique sur l'hexose de l'acide thymonucléique une trace d'oxyméthylfurfurol, qui fournit les réactions aldéhydiques et furaniques observées. Mais Feulgen n'admet pas cette interprétation, assez séduisante cependant quand on voit par exemple les mêmes réactions se produire très nettement avec le glucoside de la théophylline, bien voisin d'un nucléoside, et il croit toujours à un sucre d'un type particulier, il l'appelle « nucléal » [**14, 15, 16, 17**]; il donne même une application des réactions particulières de ce corps hypothétique : la recherche histochimique des acides nucléiques « à nucléal » par la réaction de recoloration de la fuchsine sulfureuse. S'il n'y a pas de causes d'erreur, c'est une application d'un réel intérêt.

En somme nous n'avons encore aucune certitude sur la nature du sucre de l'acide thymonucléique; espérons que nous ne resterons pas longtemps sans savoir quelle en est la véritable identité.

(1) Fischer Em. — Über ein neues Reduktionsprodukt des Traubenzuckers : Glukal und Hydroglukal. *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 196.

(2) Fischer Em., Bergmann Max. et Schotte Herb. — Über das Glukal und seine Umwandlung in neue Stoffe aus der Gruppe des Traubenzuckers, *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 509.

Abandonnons cette discussion pour admettre : 1° que l'acide thymonucléique renferme pour 4 molécules d'acide phosphorique : 4 molécules de bases et 4 molécules d'un glucide en C^6 encore indéterminé et 2° qu'il diffère de l'acide de levure, au point de vue des produits d'hydrolyse totale, par l'une des bases (thymine au lieu d'uracile) et le glucide (sucre en C^6 au lieu de sucre en C^5).

* * *

La question à résoudre maintenant est celle de savoir *comment s'associent dans la molécule des acides nucléiques les fragments de leur hydrolyse totale* : nous allons en acquérir une première notion en faisant connaissance avec deux substances qui, en raison de leurs produits de décomposition, s'en rapprochent de toute évidence. Ces deux substances sont l'*acide inosique* et l'*acide guanylique.*

Le premier a été isolé de l'extrait de viande par Liebig en 1847; il donne par hydrolyse acide une molécule d'acide phosphorique, une molécule d'hypoxanthine $C^5H^4ON^4$ qui est la 6-oxypurine et un sucre, un pentose, qui est, comme l'ont établi Levene et Jacobs [**37**], le *d*-ribose.

La réaction d'hydrolyse totale s'écrit :

$$C^{10}H^{13}O^8N^4P + 2H^2O = PO^4H^3 + C^5H^{10}O^5 + C^5H^4N^4O$$

Lorsqu'on hydrolyse l'acide inosique ou hypoxanthylique *en milieu neutre sous pression*, on le décompose en acide phosphorique et en un corps désigné sous le nom d'inosine, identique à la carnine de l'extrait de viande, et fournissant lui-même par hydrolyse acide une molécule d'hypoxanthine et une molécule de sucre :

$$\underset{\text{Ac. inosique.}}{C^{10}H^{13}O^8N^4P} + H^2O = PO^4H^3 + \underset{\text{Inosine.}}{C^{10}H^{12}O^5N^4}$$

$$\underset{\text{Inosine.}}{C^{10}H^{12}O^5N^4} + H^2O = \underset{\text{Hypoxanthine.}}{C^5H^4N^4O} + \underset{\text{Ribose.}}{C^5H^{10}O^5}$$

Le sucre est donc lié directement à la base. Il n'est pas moins certain que l'acide phosphorique éthérifie le sucre. L'inosate de baryum hydrolysé à chaud par l'acide chlorhydrique étendu (1 0/0) fournit le sel de baryum de l'acide ribose-phosphorique.

La structure de l'acide inosique est alors celle qu'indique le schéma :

Acide phosphorique — sucre — base

et sa constitution peut s'écrire :

```
HO\
   >PO-O-CH²-CH-CHOH-CHOH-CH-C⁵H³ON⁴
HO/           |                |
              |_______O________|
```

L'acide phosphorique éthérifie une fonction alcool du sucre, peut être la fonction alcool primaire, et ce dernier glucosidifie la base.

L'*acide guanylique* est un des constituants des α et β nucléoprotéides extraits du pancréas par O. Hammarsten. Il a été obtenu par ce même savant. On peut l'extraire directement du pancréas sans passer par les nucléoprotéides. Sa formule brute est $C^{10}H^{14}O^{8}N^{5}P$. Sa constitution a été établie par Steudel [**54**]. Par hydrolyse sous pression en milieu neutre ou par hydrolyse ammoniacale, il fournit de l'acide phosphorique et de la guanosine que les acides dédoublent en guanine et *d*-ribose.

L'analogie avec l'acide inosique est évidente et la formule de l'acide guanylique peut alors s'écrire :

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!PO\text{-}O\text{-}CH^{2}\text{-}\underset{\lfloor________}{CH}\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}\underset{O________\rfloor}{CH}\text{-}C^{5}H^{4}N^{5}O$$

Ainsi voici deux principes physiologiques présentant une grande analogie avec les acides nucléiques. Ils résultent de la soudure d'une molécule d'acide phosphorique, une molécule d'un pentose, une molécule d'une base purique. Les acides nucléiques résultent de l'association de quatre molécules d'acide phosphorique, quatre molécules de sucre et quatre bases du groupe de la purine ou de la pyrimidine.

Aux corps constitués sur le schéma :

Acide phosphorique — sucre — base

on a donné le nom commun de *nucléotides*. L'acide inosique est un nucléotide, l'acide guanylique en est un autre.

Aux corps constitués sur le schéma sucre-base, corps qui sont de véritables hétéroglucosides, on a donné le nom de *nucléosides*. L'inosine ou hypoxanthosine est un nucléoside; la guanosine en est un second.

Il n'est pas sans intérêt d'observer que les acides inosique et guanylique, nucléotides isolés de l'organisme animal, renferment du *d*-ribose, c'est-à-dire le même sucre que l'acide nucléique de levure, alors que l'acide nucléique du thymus ne contient pas de pentose, mais un hexose.

Nous voici maintenant conduits à examiner la constitution des acides nucléiques eux-mêmes.

On a tout d'abord supposé que ces acides nucléiques ne constituent pas des individus chimiques, mais un mélange de nucléotides : or il est acquis aujourd'hui, surtout grâce aux travaux de Levene, qu'ils ont bien une existence propre, qu'ils constituent des *polynucléotides*. L'existence généralement admise jusqu'ici de quatre bases dans chacun des acides nucléiques conduit à penser qu'ils sont l'un et l'autre des *tétranucléotides*. Leur formule schématique serait alors la suivante :

$$[\text{Acide phosphorique — Sucre — Base}]^{4}$$

Il s'en faut que ce soit l'avis unanime et l'on trouve dans la litté-

rature chimique l'opinion que l'acide nucléique de levure est un *trinucléotide* constitué par des nucléotides à guanine, adénine et cytosine, l'uracile n'étant qu'un produit secondaire provenant de l'hydrolyse de la cytosine. C'était l'opinion déjà émise en 1910 par Mme K. Kowalewski [**36**] et aujourd'hui reprise avec d'excellentes preuves par Jones et Perkins [**35**] (1).

Mais restons encore fidèles pour la suite immédiate de cet exposé à celle qui voit dans les acides nucléiques des tétranucléotides.

Il n'est pas douteux que dans les acides nucléiques les résidus sucrés sont unis d'une part aux bases, d'autre part aux acides phosphoriques.

L'hydrolyse de l'acide de levure en milieu neutre à 175° a fourni à Levene et Jacobs (2) *quatre nucléosides* cristallisés : la *guanosine*, l'*adénosine*, la *cytidine*, l'*uridine* que les acides minéraux étendus et bouillants dédoublent en :

Ribose + guanine.............	pour la guanosine
— + adénine.............	pour l'adénosine
— + cytosine.............	pour la cytidine
— + uracile.............	pour l'uridine.

Ils sont transformables par l'acide nitreux en des nucléosides où les bases ont eu leurs fonctions NH^2 oxydées. L'adénosine se transforme ainsi en hypoxanthosine (inosine).

Il n'est pas moins certain que les acides phosphoriques sont unis aux résidus sucrés. Seule, reste incertaine la fonction alcool qui se trouve éthérifiée par l'acide phosphorique.

En somme, le schéma général de l'acide nucléique de levure est le schéma même des nucléotides, mais il renfermerait quatre de ceux-ci.

Ces quatre nucléotides sont :

1° L'*acide guanosine-phosphorique* ou éther phosphorique du riboside de la guanine; il est en tout identique à l'acide guanylique ;

2° L'*acide adénosine-phosphorique*, éther phosphorique du riboside de l'adénine ou acide adénylique ;

3° L'*acide cytidine-phosphorique*, éther phosphorique du riboside de la cytosine (on pourrait dire acide cytidylique);

4° L'*acide uridine-phosphorique*, éther phosphorique du riboside de l'uracile (on pourrait dire acide uracylique).

Ces quatre nucléotides ont été obtenus par Levene en les libérant soit par l'action d'un extrait pancréatique, soit mieux par une

(1) Dans l'hydrolyse par la soude à froid Jones et Perkins ne trouvent que des nucléotides à guanine, adénine et cytosine et aucun nucléotide à uracile.

(2) Levene et ses collaborateurs ont publié sur les acides nucléiques, leurs préparations, leurs produits d'hydrolyse et leurs structures un grand nombre d'importants travaux parus depuis 1900 dans : *Journ. Am. chem. Soc.*, *Journ. of biol. Chem.*, *Zeit. physiol. Ch.*, *D. ch. G.*

hydrolyse ménagée de l'acide nucléique de levure au moyen d'une solution ammoniacale à 2,5 0/0 de NH^3 pendant 1 h. 1/2 à 115° et en les séparant par cristallisation de leurs sels de brucine.

Cette libération des nucléotides aux dépens de l'acide nucléique de levure se fait avec une extrême facilité. Le suc pancréatique bouilli la provoque : l'agent actif de ce suc est donc thermostable (Jones et Perkins [**32**]). La provoque aussi la seule action de la soude à 3 0/0 à la température même du laboratoire (Jones et Perkins [**33**], Levene [**49**], Steudel et Peiser [**58**].

Des produits d'hydrolyse au moyen de l'acide picrique, Thannhauser et Dorfmüller [**68**] ont isolé les acides cytidine- et uridine-phosphorique.

Ainsi l'hydrolyse ménagée de l'acide de levure conduit aux nucléotides libres.

Il serait intéressant de pouvoir isoler des étapes intermédiaires entre l'acide nucléique et les nucléotides. Ce serait évidemment précieux pour connaître l'ordre d'enchaînement des nucléotides. Jones et Read [**27**] pensaient avoir obtenu par hydrolyse ammoniacale très ménagée un *dinucléotide* à adénine et uracile et par hydrolyse acide un *dinucléotide* renfermant de l'uracile et de la cytosine.

Thannhauser et Dorfmüller [**66, 67**] auraient de leur côté obtenu un trinucléotide qu'ils appellent *acide triphosphonucléique* et qui résulterait de l'association de trois nucléotides à guanine, adénine et cytosine, mais l'existence de ces corps dans le mélange provenant de l'hydrolyse est fortement sujette à caution (voir notamment les travaux de Levene [**45**] et ceux de Feulgen et Rossenbeck [**12**]) si bien que pour l'instant l'hydrolyse ménagée de l'acide nucléique de levure, si faible qu'on la pratique, paraît conduire directement à des nucléotides libres.

Nous sommes un peu moins avancés en ce qui concerne l'étude des produits de l'hydrolyse incomplète de l'acide nucléique du thymus. Un seul nucléoside a été obtenu, ce serait un glucoside de la guanine (Levene et Jacobs) :

```
              N—C——N
       CH⟨    ||   ||
              N—C   C-NH²
C⁶H¹⁰O⁵/       |    |
              OC——NH
```

On n'a pas encore isolé tous les nucléotides. L'acide thymonucléique, bien que très sensible aux alcalis, l'est cependant moins que l'acide nucléique de levure. Il faut insister un peu plus sur leur action. Les nucléotides renfermant des bases puriques se détruisent alors facilement, leur groupement sucré se démolit et fournit de l'acide lévulique et de l'acide formique. Les nucléotides renfermant des bases pyrimidiques sont plus résistants.

Levene et Jacobs ont obtenu dans l'hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique à 2 0/0 deux corps très importants pour la compréhension du mode de liaison des nucléotides : un *acide hexo-thymidine-*

diphosphorique et un *acide hexocytidine-diphosphorique*, c'est-à-dire les corps auxquels on attribue les structures suivantes (1) :

```
       CH² – CH ——— CH-CHOH-CHOH-CH—N—CO
       |     |      |_______O_______|  |   |
       O     O                        OC  C-CH³
HO\    |     |    /OH                  |   ||
    >PO     PO<                       NH——CH
HO/               \OH

       CH² – CH ——— CH-CHOH-CHOH-CH—N—CH
       |     |      |_______O_______|  |   ||
       O     O                        OC  CH
HO\    |     |    /OH                  |   |
    >PO     PO<                        N==C-NH²
HO/               \OH
```

Les mêmes auteurs auraient obtenu un *dinucléotide* à thymine et cytosine.

Parmi les produits de l'hydrolyse très ménagée il faut citer l'*acide thyminique*. Ce corps a été obtenu dès 1896 par Kossel et Neumann par simple chauffage de l'acide libre avec de l'eau. C'est de l'acide thymonucléique qui aurait simplement perdu ses bases puriques.

Steudel et Brigl l'ont obtenu par action de l'acide nitrique à basse température et Steudel et Peiser [**55**] plus commodément et plus sûrement par la seule action du sulfite de calcium.

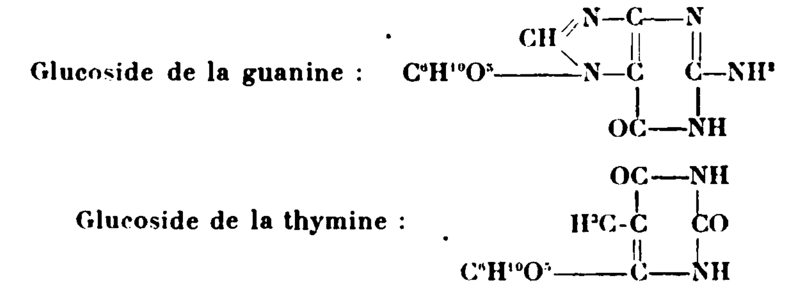
Enfin Feulgen [**13**] l'obtient de son côté par action sur le thymonucléate de sodium de l'acide sulfurique en quantité très limitée (quantité juste suffisante pour transformer le sodium en SO^4HNa), à 80°, pendant 1/2 h. ; il l'isole à l'état de sel de baryum.

L'hydrolyse picrique (Thannhauser et Ottenstein [**71**]) sépare les bases puriques qui précipitent à l'état de picrates, mais les auteurs n'isolent pas l'acide thyminique dont ils révoquent même l'existence ; ils isolent quatre nucléotides pyrimidiques :

Un acide cytosine-hexose-phosphorique ;

Un acide cytosine-hexose dipbosphorique ;

(1) Nous avons reproduit ces formules où la chaîne sucrée se rattache à un azote de la chaîne pyrimidique. Cependant pour interpréter le fait que les nucléotides puriques s'hydrolysent plus facilement que les nucléotides pyrimidiques, on figure généralement les premiers avec la chaîne sucrée rattachée à l'N et les seconds avec la chaîne sucrée rattachée à un carbone. Ex. :



Un acide thymine-hexose phosphorique;
Un acide thymine-hexose diphosphorique.

En somme les nucléotides à purines n'ont pas été isolés. L'ensemble des faits paraît cependant suffisant pour permettre d'admettre que l'acide nucléique présente la structure d'un tétranucléotide.

* * *

Il reste à figurer le *mode de liaison des nucléotides dans les acides nucléiques*. En examinant les choses à un point de vue purement théorique, il est aisé de se rendre compte que le mode de liaison de ces nucléotides peut répondre à des types très différents. En effet, ou bien les liaisons s'effectueront uniquement par les groupements phosphoriques :

```
HO\
   >PO—O— ...
O/
   \PO—O— ...
O/
   \PO—O— ...
O/
   \PO—O— ...
HO/
```

autrement dit, on aurait une chaîne pyrophosphorique et l'acide final serait un acide faible n'ayant que deux H remplaçables par des éléments métalliques; ou bien les liaisons s'effectueront uniquement par les groupements glucidiques, par exemple par création de trois fonctions éther-oxyde entre les CHOH des quatre molécules de sucre, et l'on aurait alors un acide nucléique à 8 H acides :

```
HO\
   >PO—O— ... CH— ........
HO/           |
              O
HO\           |
   >PO—O— ... CH—CH— ...
HO/               |
                  O
HO\               |
   >PO—O— ... CH—CH— ...
HO/           |
              O
HO\           |
   >PO—O— ... CH— ........
HO/
```

ou bien les liaisons entre nucléotides se feront par éthérification d'une fonction alcool de trois des groupements sucrés par l'acide phosphorique du nucléotide voisin si bien que l'on aurait un acide

nucléique à 5 H remplaçables chacun par un élément métallique :

```
HO\
    >PO—O— .... CH ...
HO/              |
   ┌─────────O───┘
HO—PO—O— .... CH ...
                 |
   ┌─────────O───┘
HO—PO—O— .... CH ...
                 |
   ┌─────────O───┘
HO—PO—O— .... CH ...
```

ou bien on aurait quelque association de ces divers modes de liaison et l'on en peut concevoir plusieurs types.

```
P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
 (I)       (II)      (III)     (IV)      (V)

P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
 (VI)      (VII)     (VIII)    (IX)      (X)

P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B     P—S—B
 (XI)      (XII)     (XIII)    (XIV)     (XV)
```

Les schémas ci-dessus traduisent ces diverses possibilités. Nous exprimons conventionnellement l'acide phosphorique par P, le groupement sucré par S et les bases par B.

On voit à quelles structures diverses un acide nucléique peut théoriquement répondre. Dans chacun des nucléotides on paraît admettre que l'acide phosphorique éthérifie la fonction primaire du sucre, mais l'éthérification pourrait porter sur l'une des fonctions alcool secondaire. Quant à l'ordre même des nucléotides, chacun pourvu d'une base différente, il peut, dans la molécule du tétranucléotide, se trouver interverti et on a encore là une source d'isoméries. Il faut aussi ajouter que l'on pourrait concevoir les nucléotides comme doublement liés entre eux par leurs restes phosphoriques et sucrés comme le représente le schéma ci-après :

$$\begin{array}{l} P-S-B \\ |\quad\ | \\ P-S-B \\ |\quad\ | \\ P-S-B \\ |\quad\ | \\ P-S-B \end{array}$$

Quel est, parmi tous les schémas possibles, celui auquel répond l'acide nucléique de levure? Levene a d'abord adopté une formule développée correspondant au schéma I, c'est la suivante :

$$\begin{array}{l} HO-PO-O-C^5H^8O^3-C^5H^4N^5O \\ O \diagup \\ \quad \rangle PO-O-C^5H^8O^3-C^4H^5N^3O \\ O \diagup \\ \quad \rangle PO-O-C^5H^8O^3-C^5H^3N^2O^2 \\ O \diagup \\ \quad \rangle PO-O-C^5H^8O^3-C^5H^4N^5 \\ HO \diagup \end{array}$$

puis, en 1919, une formule correspondant au schéma III :

$$\begin{array}{l} HO \diagdown \\ \quad \rangle PO-O-C^5H^7O^2-C^5H^4N^5O \\ HO \diagup \qquad\qquad | \\ \quad \ulcorner\text{———}O\lrcorner \\ HO-PO-O-C^5H^7O^2-C^4H^4N^3O \\ \quad \ulcorner\text{———}O\lrcorner \\ HO-PO-O-C^5H^7O^2-C^4H^3N^2O^2 \\ \quad \ulcorner\text{———}O\lrcorner \\ HO-PO-O-C^5H^8O^3-C^5H^4N^5 \end{array}$$

Réad a publié une formule développée où l'union des nucléotides se faisait uniquement par les sucres :

$$\begin{array}{l}
\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>PO-O-[C^5H^7O^2]-C^5H^4H^5O\\
\qquad\qquad\qquad\quad |\\
\qquad\qquad\qquad\quad O\\
\qquad\qquad\qquad\quad |\\
\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>PO-O-[C^5H^6O]-C^4H^4N^3O\\
\qquad\qquad\qquad\quad |\\
\qquad\qquad\qquad\quad O\\
\qquad\qquad\qquad\quad |\\
\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>PO-O-[C^5H^6O]-C^4H^3N^2O^2\\
\qquad\qquad\qquad\quad |\\
\qquad\qquad\qquad\quad O\\
\qquad\qquad\qquad\quad |\\
\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>PO-O-[C^5H^7O^2]-C^5H^4N^5
\end{array}$$

Delezenne, étudiant l'action des venins sur l'acide nucléique nous a laissé soupçonner que le mode de liaison des nucléotides serait mixte, c'est-à-dire sucre à sucre et sucre à acide phosphorique. La formule serait peut-être conforme à notre schéma IV, mais, à ma connaissance, ce savant n'a pas transformé cette suggestion en certitude. Joues a proposé la formule suivante correspondant à notre schéma IX :

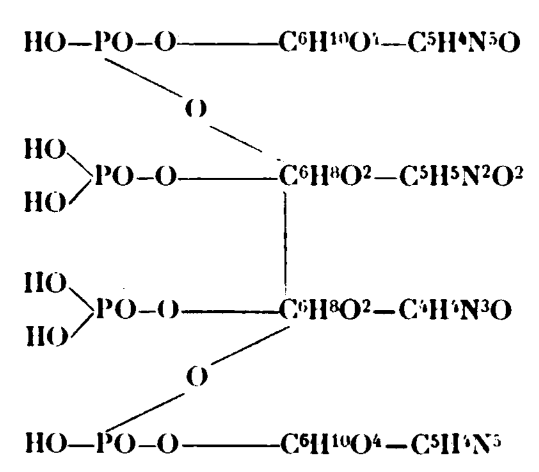
$$\begin{array}{l}
\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>PO-O-[C^5H^7O^2]-C^5H^4N^5O\\
\quad \ulcorner\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!O\!-\!\lrcorner\\
HO-PO-O-[C^5H^7O^2]-C^4H^4N^3O\\
\qquad\qquad\qquad\qquad |\\
\qquad\qquad\qquad\qquad O\\
\qquad\qquad\qquad\qquad |\\
HO-PO-O-[C^5H^7O^2]-C^4H^3N^2O^2\\
\quad \llcorner\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!O\!-\!\urcorner\\
\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>PO-O-[C^5H^7O^2]-C^5H^4N^5
\end{array}$$

Les 15 premiers schémas cadrent avec la formule $C^{38}H^{49}O^{29}N^{15}P^4$ avec un poids moléculaire de 1303 et des teneurs de 9,51 0/0 en phosphore, 16,1 en azote, 34,99 en carbone.

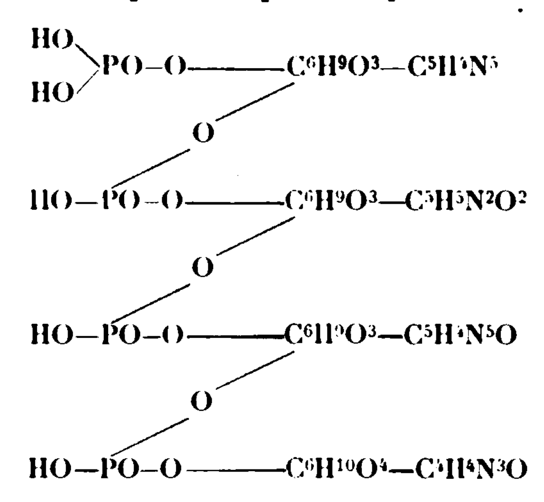
Il est clair que si l'on doit se rallier à la vue de Jones et Perkins et faire de l'acide nucléique de levure un trinucléotide, il faudra écrire sa formule en conséquence, formule qui se rapprocherait plus ou moins de celle de l'hypothétique acide triphosphonucléique de Thannhauser et Dorfmüller.

P—S— guanine
    |
P—S— adénine
    |
P—S— cytosine

Pour l'acide du thymus, même variété dans les types de structure adoptés. Levene a publié en 1912 la formule ci-après qui correspond à notre schéma VII :



et en 1921 la formule que voici qui correspond à notre schéma III



Si telle est la formule, acide de la levure et acide du thymus seraient construits selon un type identique, ce qui n'est pas bien certain si l'on tient compte de certaines différences entre leur façon de réagir, par exemple vis-à-vis de la soude.

Feulgen admet une formule de constitution qui correspond à notre schéma VI. En outre les choses se modifient ici de ce fait que Feulgen admettait, au moins à ce moment-là, la présence non de molécules d'hexose, mais de molécules de glucal ou d'un isomère stéréochimique du glucal. Avec les formules à hexose la formule brute est : $C^{43}H^{59}O^{33}N^{15}P^4$ ayant un poids moléculaire de 1437,38, une teneur en phosphore de 8,63 0/0, en azote de 14,62 0/0, en carbone de 35,90. Avec la formule à glucal le poids moléculaire est de 1301,9; la teneur en phosphore est de 9,53 0/0, en azote de 16,13 0/0, en carbone de 39,65 0/0.

Il est difficile de faire actuellement un choix définitif entre les formules proposées pour les deux types d'acides nucléiques. Deux modes d'enquête encore insuffisamment poursuivis paraissent susceptibles de résoudre la question : l'étude des actions diastasiques d'une part, l'étude de la basicité des acides nucléiques et de l'apparition de fonctions acides au cours de l'hydrolyse partielle d'autre part.

L'acide nucléique de levure donne un sel neutre à la phénolphtaléine avec 4 atomes de sodium, ce qui met hors de cause la première formule de Levene. Mais on a obtenu aussi un sel hexa-argentique (Osborne et Harris) [**53**] ce qui témoigneraitde l'existence d'au moins 6 H acides et, récemment, Th. Adrian et A. W. Dox [**1**] auraient obtenu des sels à 7 et 8 atomes de sodium. La question reste à trancher.

* * *

Tels sont les deux types les mieux connus d'acides nucléiques. On voit qu'il existe encore d'assez sérieuses lacunes dans leur histoire chimique.

Acide de la levure et acide du thymus ne sont pas les seuls qui aient été préparés. Du sperme des poissons, puis de la rate, du rein, du pancréas et du foie de bœuf, il a été extrait des acides nucléiques, qui, autant qu'on en peut juger, sont identiques à l'acide nucléique du thymus. En vérité, les difficultés de préparation sont telles que les analyses élémentaires de ces différents acides ne coïncident pas strictement, pas plus que le dosage des bases. Il est vraisemblable cependant que l'on a affaire à une même substance, c'est-à-dire à de l'acide thymino-nucléique.

Du grain de blé, il a été extrait (Osborne et Harris) [**53**] un acide que l'on a appelé *triticonucléique* en raison de son origine; il est identique à l'acide nucléique de la levure.

Du bacille tuberculeux, Johnson et Brown [**3, 4, 23, 24, 25**] ont extrait un acide *tuberculinique* qui est un acide nucléique renfermant : adénine et guanine comme bases puriques (le nucléotide à guanine se détachant avec une particulière facilité du groupe des trois autres), thymine et cytosine comme bases pyrimidiques et un sucre en C^6. S'il en est bien ainsi, c'est une atteinte assez sérieuse à la notion des deux acides nucléiques, l'un végétal à pentose et uracile, l'autre animal à hexose et thymine. L'acide du bacille tuberculeux serait un acide thyminonucléique.

Mais voici une autre atteinte à cette notion un peu simple.

Nous avons en somme classé jusqu'ici les principes naturels qui nous occupent de la façon suivante :

D'une part, des *mononucléotides :* les acides inosique et guanylique dont le sucre est un pentose;

D'autre part, des *polynucléotides* se divisant en : *polynucléotides dont le glucide est en* C^5 ;

Ex. : Acide nucléique de la levure ou du blé, et *polynucléotides dont le glucide est en* C^6;

Ex. : Acide nucléique du thymus ou du bacille tuberculeux.

Or, il semble qu'il faudrait admettre un autre groupe encore, qui

comprendrait des acides nucléiques que j'appellerais volontiers « mixtes ». Einar Hammarsten [20] les appelle en anglais « conjugated nucleic acids » et en allemand « gekoppelte Nacleinsäure ». R. Feulgen [9, 10] les appelle « zusammengesetzte », ou « gemischte » Nucleinsäure. Ce serait des acides résultant de l'association d'acide guanylique et d'acide thyminonucléique, soit dans le rapport d'une molécule de chacun d'eux, soit dans le rapport de deux molécules d'acide guanylique pour une molécule d'acide thymino-nucléique. Ces acides mixtes renfermeraient côte à côte glucides en C^5 et C^6, si bien qu'ils posséderaient les propriétés liées à cette double présence.

Tel serait le cas de l'*acide guanyl-nucléique* dont E. Hammarstein et R. Feulgen admettent l'existence dans le pancréas. S'il en est bien ainsi, que devient la notion de l'existence de mononucléotides dans les organes? L'acide guanylique n'existerait pas, en fait, libre dans le tissu pancréatique, il se trouverait sous forme d'acide nucléique mixte et l'acide guanylique ne serait qu'un produit artificiel libéré par la méthode même de préparation.

Que devient aussi la distinction entre acide nucléique d'origine animale à hexose et acide nucléique d'origine végétale à pentose? Récemment, Jones et Perkins [34] ont trouvé qu'on peut mettre en évidence dans les produits d'hydrolyse du β-nucléoprotéide du pancréas, tous les nucléotides à pentose que donne l'acide nucléique de levure. Jackson [21, 22] a trouvé aussi dans le sang des nucléotides à pentose. D'autre part un nucléoside donnant par hydrolyse de l'adénine et une cétose en C^6 a été trouvé dans la levure (P. A. Levene) [50]. On voit que la question des acides nucléiques ne va pas sans se compliquer notablement.

* * *

Ceci ne diminue pas, bien au contraire, l'intérêt que ces acides présentent pour le biologiste, soit qu'il en recherche les relations avec les parties figurées du noyau, soit qu'il voie en eux le support des qualités héréditaires de l'espèce, soit qu'il en détermine les processus de synthèse naturelle ou de dégradation normale et pathologique. Mais je n'ai pas l'intention, pour terminer cet exposé, de vous entraîner sur le terrain de l'histochimie, de la génétique ou de la physio-pathologie. Restons sur un terrain où s'exercent les seules techniques chimiques.

Les acides nucléiques sont des principes immédiats *phosphorés* et ce sont les principes immédiats phosphorés *caractéristiques des noyaux cellulaires;* mais chacun sait que, dans les cellules vivantes, il existe d'autres principes phosphorés : des phosphates minéraux, des éthers phosphoriques de polyalcools et de sucres comme la phytine et le lactacidogène, des lipides phosphorés comme les lécithines et la sphingomyéline, des phosphoprotéides comme le caséinogène et la vitelline, et d'autres encore, moins connus, dont certains ne sont que des stades de dégradation ou de synthèse des composés phosphorés plus compliqués. *Quelles relations quantitatives* existe-t-il entre ces composés phosphorés dans la cellule

vivante? Ces relations sont-elles *variables* dans tel tissu d'une espèce donnée et par conséquent indifférentes? ou au contraire *constantes* en de certaines limites et par conséquent caractéristiques? Quelles valeurs, par exemple, acquièrent les rapports :

$$\frac{\text{P nucléique}}{\text{P total}} \quad \text{ou} \quad \frac{\text{P nucléique}}{\text{P lipoïdique}} \; ?$$

Il est évident qu'il y a là un problème d'un réel intérêt scientifique. En le poursuivant on peut espérer trouver de nouvelles « constantes cellulaires », de nouveaux « indices des tissus », des rapports analogues à ce rapport $\frac{\text{Cholestérol}}{\text{Acides gras}}$ dont A. Mayer et G. Schaeffer (1) ont montré la constance dans les divers tissus des animaux et dont ils ont établi qu'il est caractéristique des organes. Chez le chien, par exemple, il est en moyenne :

De 2.2 dans le muscle,
De 6.8 dans le foie,
De 10.5 dans le rein,
De 20.0 dans le poumon, etc.

On peut prétendre trouver des rapports aussi différents et aussi typiques pour les rapports entre les différentes formes physiologiques du phosphore.

Les rapports quantitatifs entre phosphore nucléique et phosphore des autres principes phosphorés n'importent pas seuls. La proportion de phosphore nucléique dans chacun des tissus, considérés à l'état frais ou considérés à l'état sec, peut traduire une certaine constance et fournir des « indices » des tissus. Il doit être possible de trouver des « indices de phosphore nucléique » comme A. Mayer et G. Schaeffer ont trouvé des indices de cholestérol et de phosphore lipoïdique ».

Exemple. — *Indices de cholestérol chez le chien.*
(D'après A. Mayer et G. Schœffer).

	0/0 de tissu sec
Pour le muscle	0.28
Pour le foie	0.71
Pour le rein	1.24
Pour le poumon	2.00

Exemple. — *Indices de P lipoïdique chez le chien.*
(D'après A. Mayer et G. Schœffer).

	0/0 de tissu frais
Muscle	0.05
Poumon	0.10
Rein	0.13
Foie	0.15

(1) A. Mayer et G. Schaeffer. — Recherches sur la teneur des tissus en lipoïdes. Existence possible d'une constance lipocytique, *J. de*

Ces indices peuvent presque servir à *définir* ces tissus. N'en serait-il pas de même du phosphore nucléique?

Ce sont ces tendances qui donnent un intérêt à toute méthode permettant d'évaluer le phosphore engagé dans les tissus sous forme de composés nucléiques. Ce n'est pas là un problème simple, mais ce serait déjà un résultat que d'avoir des données basées sur une technique précise et livrant des chiffres correspondant à quelque chose d'aussi bien défini que possible.

C'est ce qui m'a incité à chercher avec un de mes collaborateurs, M. H. Allaire, la technique dont nous avons dernièrement exposé le détail (1) et dont nous développerons prochainement l'application aux divers tissus de plusieurs espèces animales. On verra que les résultats, dont je n'entends pas parler aujourd'hui, ne sont pas opposés aux prévisions.

Autre chose encore. On sait quel prix les physiologistes attachent à la détermination de la masse nucléaire et au rapport de celle-ci à la masse cytoplasmique. M. G. Schaeffer et M[lle] El. Le Breton (2) ont déterminé ce rapport nucléo-plasmatique au cours du développement et ils l'expriment par la relation $\frac{\text{N purique}}{\text{N total} - \text{N purique}}$. Ce rapport est parfaitement logique. L'établissement du rapport $\frac{\text{P nucléique}}{\text{P total} - \text{P nucléique}}$, rapport qui ne saurait, bien entendu, se substituer au précédent, ne pourrait-il de son côté apporter une expression utile des variations relatives des masses nucléaire et cytoplasmique?

Deux derniers points de vue pour finir, et ce sont des points de vue d'application.

Dans des tissus normaux on trouve tant pour cent de phosphore nucléique, on trouve tels rapports du phosphore nucléique au phosphore total ou aux diverses formes du phosphore. Chiffres et rapports varient-ils avec les circonstances de la vie de l'individu : âge, alimentation, maladie? ou sont-ils constants? S'ils varient, ne permettent-ils pas de pénétrer assez avant dans la compréhension du mécanisme chimique de la croissance, de l'équilibre physiologique ou de certains troubles pathologiques? N'expliqueraient-ils pas les phénomènes que l'on voit se dérouler au cours de certaines carences alimentaires?

A côté de cette application si importante à l'hygiène alimentaire et à la médecine, une application à la pharmacie. Parmi les médicaments héroïques, se trouvent ceux que l'on a appelés les « extraits totaux » d'organes ou plus exactement les « poudres organothéra-

Physiologie et Pathologie générale, 1913, t. **15**, p. 510; **1913**, t. **15**, p. 531. — Recherches sur la teneur des tissus en lipoïdes. *J. de Physiologie et Pathologie générale*, 1913, t. **15**, p. 773.

(1) Société de Chimie biologique. Séance du 3 février 1925.

(2) G. Schaeffer et El. Le Breton. — Variations biochimiques du rapport nucléo-plasmatique au cours du développement embryonnaire. Travaux de l'Institut de Physiologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg, 1923.

piques ». Quelle condition essentielle ces poudres doivent-elles réaliser? Elles doivent représenter les organes dont elles dérivent dans leur état d'intégrité chimique, elles doivent être telles que les principes immédiats des organes soient respectés dans leur constitution chimique et dans leurs rapports quantitatifs, et que leurs principes thérapeutiquement actifs ne soient atténués que dans la plus faible mesure. Ne doivent-elles pas, à côté d'autres indices, posséder un certain indice de phosphore nucléique? et, entre autres rapports, certaines relations entre leurs principes immédiats phosphorés? Dans quelle mesure ces indices peuvent-ils différer des indices strictement physiologiques?

Pour des questions d'opportunité, c'est ce dernier point de vue que, pour une part, nous avons récemment développé avec la collaboration de Mlle Marguerite Groc et de M. Henri Allaire (1), mais nous comptons présenter bientôt chacun des autres. Ici, je n'ai voulu qu'esquisser certaines des questions que le chimiste biologiste est amené à se poser à propos des acides nucléiques et qui, en ce moment, retiennent mon attention. Il en est bien d'autres d'ailleurs, et qui intéressent au plus haut degré la chimie de la vie. Le chimiste biologiste ne saurait en effet se contenter d'isoler des espèces chimiques, d'en pénétrer la constitution; il doit encore chercher quels sont leur genèse et leur devenir et quel équilibre doit régner entre eux pour réaliser ce singulier phénomène qu'est la vie. A chercher ainsi, peut-être verra-t-il un jour s'en dévoiler le mystère, comme, dans la belle statue de Barrias, se dévoile devant la Science, le visage harmonieux et serein de la Nature.

BIBLIOGRAPHIE

Dans une excellente monographie sur les acides nucléiques (*Nucleic acids. Their chemical properties and physiological conduct*, Longmans, Green and C°, London 1920) WALTER JONES a donné l'ensemble des références sur cet important sujet. L'index bibliographique comporte plus de 500 indications. Il nous a paru inutile de reproduire cet index, même en le limitant aux points visés dans cette conférence, chacun pouvant se reporter à l'ouvrage de Jones. Nous faisons figurer ci-après un petit nombre seulement d'indications bibliographiques de travaux antérieurs à 1920; nous nous sommes, par contre, efforcés d'être aussi complets que possible pour les travaux publiés de 1920 à janvier 1925.

Nous signalons en outre une monographie due à R. FEULGEN et dont nous venons d'avoir connaissance : *Chemie und Physiologie der Nukleinstoffe*, Borntrœger, Berlin 1923.

(1) Société de Pharmacie de Paris. Séance du 4 février 1925.

1. ADRIAN (Th.) et DOX (A. W.). — Untersuchungen uber die Natriumsalze der Nucleinsäure aus Weizenkeimen, *Z. f. physiol. Chemie*, 1925, t. **142**, p. 1.

2. BAUMANN (E. J.). — A simple method for preparing large quantities of yeast nucleic acid as a magnesium compound, *J. of biol. Chem.*, 1925, t. **61**, p. 1.

3. BROWN (E. E.) et JOHNSON (T. B.). — The sugar contained in tuberculosinic acid, the nucleïc acid of tubercle bacille, *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 1823.

4. BROWN (E. E.) et JOHNSON (T. B.). — The analysis ol tuberculinic acid, *J. of biolog. Chem.*, 1923, t. **57**, p. 199.

5. FEULGEN (R.). — Uber die Kohlenhydratgruppe in der echten Nucleinsäure, *Z. f. physiol. Chemie*, 1914, t. **92**, p. 154 et idem 1917. t. **100**, p. 241.

6. FEULGEN (R.). — Uber die Guanylsäure, ihre Darstellung und Fällbarkeit, *Z. f. physiol. Chemie*, 1919, t. **106**, p. 249.

7. FEULGEN (R.). — Uber eine zusammengesetzte Nucleinsäure, *Z. f. physiol. Chemie*. 1919, t. **108**, p. 147.

8. FEULGEN (B.). — Neue Darstellungsmethoden von Nukleinsäuren, *Z. f. physiol. Chemie*, 1920, t. **111**, p. 257.

9. FEULGEN (R.). — Uber die Guanylnucleinsäure, *Z. f. physiol. Chemie*, 1922, t. **123**, p. 145.

10. FEULGEN (R.). — Uber die Einteilung der Nucleinsäuren und die Stellung der Guanylnucleinsäure im System, *Z. f. physiol. Chemie*, 1922, t. **123**, p. 197.

11. FEULGEN (R.) et ROSSENBECK (H.). — Zur Darstellung und Bestimmung der Guanylsäure : die Löslichkeit des Guanylsäuren Natriums in Salzlösungen und Wasser, *Z. f. physiol. Chemie*, 1923, t. **125**, p. 284.

12. FEULGEN (R.) et ROSSENBECK (H.). — Uber die Existenz der Triphosphonucleinsäure von Thannhauser und Dorfmuller, *Z. f. physiol. Chemie*, 1923, t. **127**, p. 67.

13. FEULGEN (R.). — Uber die Zusammensetzung der Thyminsäure, *Z. f. physiol. Chemie*, 1923, t. **128**, p. 154.

14. FEULGEN (R.) et VOIT. — Uber den Mechanismus der Nuclealfärbung. I. Uber den Nachweis der reduzierenden Groupen in dem Kernen partiell hydrolisierter mikroskopischer Präparate, *Z. f. physiol. Chemie*, 1924, t. **135**, p. 249.

15. FEULGEN (R.) et VOIT. — Uber den Mechanismus der Nuclealfärbung. II. Uber das Verhalten der Kerne partiell hydrolisierter mikroskopischer Präparate zur fuchsinschwefligen Säure nach voraufgegangener Behandlung mit Phenylhydrazin, *Z. f. physiol. Chemie*, 1924, t. **136**, p. 57.

16. FEULGEN (R.) et VOIT. — Uber die für die Nuclealfärbung und Nuclealreaktion verantwortliche zu machenden Gruppen, *Z. f. physiol. Chemie*, 1924, t. **137**, p. 272.

17. FEULGEN (R.) et ROSSENBECK (H.). — Mikroskopischchemischer Nachweis einer Nucleinsäure vom Typus der Thymonucleinsäure und die darauf beruhende elektive Färbung von Zellkernen in mikroskopischen Präparaten, *Z. f. physiol. Chemie*, 1924, t. **135**, p. 203.

18. HAGIHARA JITSUICHI. — Untersuchungen über die Nucleinsubstanzen der Milz, *Z. f. physiol. Chemie*, 1924, t. **135**, p. 294.

19. HAMMARSTEN (EINAR). — A conjugated nucleic acid of pancreas, *J. of biol. Chem.*, 1920, t. **43**, p. 242.

20. HAMMARSTEN (EINAR) und JORPES (Erik). — Eine gekoppelte Nucleinsäure aus Pancreas, *Z. f. physiol. Chemie*, 1921, t. **118**, p. 224.

21. JACKSON. — Studies in nuclein metabolism. I. Adenine nucleotide in human blood, *J. of biol. Chem.*, 1923, t. **57**, p. 121.

22. JACKSON. — Studies in nuclein metabolism. II. The isolation of nucleotide from human blood, *J. of biol. Chem.*, 1924, t. **59**, p. 529.

23. JOHNSON (T. B.) et BROWN (E. B.). — The preparation ot nucleic acid from the nucleoproteiu of tubercle bacilli (Tuberculinic acid), *J. of biol. Chem.*, 1922, t. **54**, p. 721.

24. JOHNSON (T. B.) et BROWN (E. B.). — The isolation of pyrimidines from the nucleic acid of tubercle bacillus, *Proc. of the nat. Acad. of Sciences U. S. A.*, 1922, t. **8**, p. 187.

25. JOHNSON (T. B.) et BROWN (E. B.). — The pyrimidines contained in tuberculinic acid. The nucleic acid of tubercle bacilli, *J. of biol. Chem.*, 1922, t. **54**, p. 731.

26. JONES (W.) et READ (B. E.). — The mode of nucleotide linkage in yeast nucleic acid, *J. of biol. Chem.*, 1917, t. **29**, p. 123.

27. JONES (W.) et READ (B. E.). — Uracil-cytosine dinucleotide, *J. of biol. Chem.*, 1917, t. **31**, p. 39.

28. JONES (W.) et ABT (A. F.). — The preparation of adenine nucleotide by hydrolysis of yeast nucleic acid with ammonia, *Am. J. of physiol.*, 1920, t. **50**, p. 574.

29. JONES (W.). — The chemical constitution of adenine nucleotide and of yeast nucleic acid, *Am. J. of physiol.*, 1920, t. **52**, p. 193.

30. JONES (W.). — The action of boiled pancreas extract on yeast nucleic acid., *Am. J. of physiol.*, 1920, t. **52**, p. 203.

31. JONES (W.). — The thermostable active agent of pig's pancreas, *J. of biol. Chem.*, 1922, t. **50**, p. 323.

32. JONES (W.) et PERKINS (M. E.). — The nucleotides formed by the action of boiled pancreas on yeast nucleic acid, *J. of biol. Chem.*, 1923, t. **55**, p. 557.

33. JONES (W.) et PERKINS (M. E.). — The formation of nucleotides from yeast nucleic acid by the action of sodium hydroxide at room température, *J. of biol. Chem*. 1923, t. **55**, p. 567.

34. JONES (W.) et PERKINS (M. E.). — The occurrence of plant nucleotides in animal tissues, *J. of biol. Chem.*, 1925, t. **62**, p. 291.

35. JONES (W.) et PERKINS (M. E.). — The nitrogenous groups of plant nucleic acid, *J. of biol. Chem.*, 1925, t. **62**, p. 557.

36. KOWALEWSKI (K.). — Uber die Zusammensetzung der Nucleinsäure aus Hefe, *Z. f. physiol. Chemie*, 1910, t. **69**, p. 240.

37. LEVENE (P. A.) et JACOBS (W. A.). — Uber inosinsäure, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 1198.

38. LEVENE (B. A.) et JACOBS (W. A.). — Uber die Pentose in den Nukleinsäuren, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 2102.

39. Levene (P. A.) et Jacobs (W. A.). — Uber die Hefenukleinsäure, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 2474.
40. Levene (P. A.) et Jacobs (W. A.). — Uber die Pentose in den Nukleinsäuren. II. *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 3247.
41. Levene (P. A.) et Jacobs (W. A.). — On the structure of thymus nucleic acid, *J. of biol. Chem.*, 1912, t. **12**, p. 411.
42. Levene (P. A.). — Structure of yeast nucleic acid. Ammonia hydrolysis, *J. of biol. Chem.*, 1920, t. **41**, p. 19.
43. Levene (P. A.). — Properties of the nucleotides obtained from yeast nucleic acid, *J. of biol. Chem..*, 1920, t. **41**, p. 483.
44. Levene (P. A.) et Yamagawa. — Rate of hydrolysis of phosphoric esters of sugar derivative, *J. of biol. Chem.*, 1920, t. **43**, p. 322.
45. Levene (P. A.). — Structure of yeast nucleic acid. Ammonia hydrolysis on the so-called trinucleotide of Thannhauser and Dorfmüller, *J. of biol. Chem.*, 1920, t. **43**, p. 379.
46. Levene (P. A.). — On the structure of Thymus nucleic acid and on its possible bearing on the structure of plant nucleic acid, *J. of biol. Chem.*, 1921, t. **48**, p. 119.
47. Levene (P. A.). — Preparation and analysis of animal nucleic acid, *J. of biol. Chem.*, 1921, t. **48**, p. 177.
48. Levene (P. A.). — Preparation and analysis of animal nucleic acid, *J. of biol. Chem.*, 1922, t. **53**, p. 441.
49. Levene (P. A.). — Hydrolysis of yeast nucleic acid with dilute alcali at room temperature (Conditions of Steudel and Peiser), *J. of biol. Chem.*, t. **55**, p. 9.
50. Levene (P. A.). — Adenosin hexoside from yeast, *J. of biol Chem.*, 1924, t. **59**, p. 465.
51. Mockbridge (F. A.). — The occurrence of nucleic acid derivatives in Nitrogen-fixing bacteria, *Biochem. Journ.*, 1924, t. **18**, p. 550.
52. Morel (H.). — La question des acides nucléiques, son état actuel (Revue), *Bull. Soc. chim. biol.*, 1921, t. **3**, p. 176.
53. Osborne (T. B.) et Harris (L. F.). — Die Nucleinsäure des Weizenembryos, *Z. f. physiol. Chemie*, 1902, t. **36**, p. 85.
54. Steudel (H.). — Uber Guanylsäure aus der Pankreasdrüse, *Z. f. physiol. Chemie*, 1907, t. **53**, p. 539.
55. Steudel (H.) et Peiser (E.). — Uber eine neue Spaltungsmethode der Nucleinsäure, *Z. f. physiol. Chemie*, 1920, t. **111**, p. 297.
56. Steudel (H.) et Peiser (E.). — Uber die Hefenucleinsäure, *Z. f. physiol. Chemie*, 1921, t. **114**, p. 201.
57. Steudel (H.). — Uber die Nucleinsäuren der Rindermilz, *Z. f. physiol. Chemie*, 1921, t. **114**, p. 255.
58. Steudel et Peiser. — Uber die Hefenucleinsäure, *Z. f. physiol. Chemie*, 1922, t. **120**, p. 292.
59. Steudel et Peiser. — Uber Nucleinsäure. Eiweiss-verbindungen. *Z. f. physiol. Chemie*, 1922, t. **122**, p. 298.
60. Steudel (H.) et Nakagawa. — Uber die Nucleinsäuren der Pankreasdrüse, *Z. f. physiol. Chemie*. 1923. t. **126**, p. 250.
61. Steudel (H.) et Peiser (E.). — Uber die Hefenucleinsäure.

Eine einfache Methode zur Isolierung der Adenylsäure. *Z. f. physiol. Chemie*, 1923, t, **127**, p. 262.

62. STEUDEL (H.) et NAKAGAWA (S.). — Uber die Einwirkung von Alkali auf Thymonucleinsäure und Hefenucleinsäure. *Z. f. physiol. Chemie*, 1923, t. **128**, p. 129.

63. STEUDEL (H.) et IZUMI (S.). — Uber die Hefenucleinsäure. Darstellungsmethoden der Hefenucleinsäure. *Z. f. physiol. Chemie*, 1923, t. **131**, p. 159.

64. STEUDEL (H.) et PEISER (E.). — Uber die Kohlenhydratgruppe der Thymonucleinsäure. *Z. f. physiol. Chemie*, 1924, t. **132**, p. 297.

65. STEUDEL (H.) et PEISER (E.). — Uber die Kohlenhydratgruppe der Thymonucleinsäure. *Z. f. physiol. Chemie*, 1924, t. **139**, p. 205.

66. THANNHAUSER (S. J.) et DORFMÜLLER (G.). — Experimentelle Studien uber den Nukleinstoffwechsel. III. Hochmolekulare kristallisierte Spaltstücke der Hefenukleinsäure. *Z. f. physiol. Chemie*, 1915, t. **95**, p. 259.

67. THANNHAUSER (S. J.) et DORFMÜLLER (G.). — Experimentelle Studien uber den Nukleinstoffwechsel. IV. Uber den Aufbau des Hefenukleinsäuremoleküls und seine gleichartige Aufspaltung durch milde ammoniakalische und fermentative Hydrolyse. *Z. f. physiol. Chemie*, 1917, t. **100**, p. 121.

68. THANNHAUSER (S. J.) et DORFMÜLLER (G.). — Die Aufspaltung von Nucleotiden durch wässerige Pikrinsäurelösung in der Hitze: Isolierung der krystallisierten Cytidinphosphorsäure. *Z. f. physiol. Chemie*, 1919, t. **104**, p. 65.

69. THANNHAUSER (S. J.) et SACHS (P.). — Uber die Hefenucleinsäure. *Z. f. physiol. Chemie*, 1920, t. **109**, p. 176.

70. THANNHAUSER (S. J.) et SACHS (P.). — Experimentelle Studien über den Nucleintoffwechsel. Die Desamidierung der Triphosphonucleinsäure. *Z. f. physiol. Chemie*, 1921, t. **112**, p. 187.

71. THANNHAUSER (S. J.) et OTTENSTEIN (B.). — Experimentelle Studien uber den Nucleinstoffwechsel. Die Hydrolyse des Thymusnucleinsäure mit Pikrinsäure. Uber die Zusammensetzung der Thyminsäure. *Z. f. physiol. Chemie*, 1921, t. **114**, p. 39.

72. THANNHAUSER (S. J.). — Uber die Triphosphonucleinsäure und über die Thyminsäure. *Z. f. physiol. Chemie*, 1923, t. **131**, p. 296.

73. YAMAGAWA (M.). — Hydrolysis of nucleotides, *J. of biol. Chem.*, 1920, t. **43**, p. 339.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 MARS 1925

Présidence de M. CH. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. SACK, WEIMANN, L. FROISSARD, DÉJARDIN, SCHWARTZ, LANDER, NOEL, JOURDE, CAILLAS, AGRON, HAINAULT, DUPUY, DERRUDER, MAURON, DURR, STROHL, NIEDERHAUSER, LECLERC, VROUBLEVSKY, PASCAUD, GRANJEAN, BOURCART, RENON, KŒNIG, STRUPLER, HERPIN, Marcel FURY, SEMARD, FALCONNIER, SAAS, BOHN, LE BRETON, GILLET, LOISELLIER, BRÉCHIGNAC, COINDARD, DIETSCH, HUMBERT, SCHWOERER, HARTMANN, BOUVIER, MESSIN, AULAS, FAIVRE, DEVIGNE, René FURY, MALMY, BUTTERLIN, STOCKER, FROMAGEOT, TOLSTOPJATOFF, TITSCHENKO.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. Jean EPP, ingénieur à la Compagnie nationale des matières colorantes, 69, rue Etienne-Dolet, à Creil (Oise), présenté par MM. A. HALLER et CH. MOUREU.

M. François MICHEL, docteur en chimie, 33, route de Thionville, à Luxembourg-Bonnevoie, présenté par MM. GAULT et HACKSPILL.

M. Ange ADIDA, pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux d'Alger, 19, rue Monsieur-le-Prince, Paris, 6e, présenté par MM. DELÉPINE et CHARONNAT.

ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES, 2, rue Gœthe, à Strasbourg, présenté par MM. H. GAULT et L. BOISSELET.

MM. Charles JUILLET, 7, rue Passet, à Lyon; Edouard BESSOT, 31, Grande-Rue-de-la-Guillotière, à Lyon; Henri JACQUILLAT, Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne, chimistes à la Société chimique des Usines du Rhône;

présentés par MM. GRILLIET et FOURNEAU.

M. Arthur FRANSSEN, docteur ès sciences, 1 *bis*, quai des Etats-Unis, à Liége, présenté par MM. COLSON et BOURGEOIS.

M. Adrien Théodore HAEHL, chef de laboratoire aux Etablissements Hutchinson, à Mannheim, présenté par MM. MARTINET et DORNIER.

M. S. NAMETKINE, professeur à la 2e Université, Moscou (Russie), présenté par MM. CH. MOUREU et FOURNEAU.

MM. Mercea JONESCU, A. TANARESCU, V. GEORGESCU, Institut de Chimie de l'Université de Cluj (Roumanie), présentés par MM. RADULESCU et FOURNEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Chimie minérale, 3 vol., de H. Copaux et Perpérot (éditeur : Armand Colin).

Les falsifications courantes du lait, de F. Bodroux;

Le lait et les produits dérivés, de A. Monvoisin (éditeur : Vigot frères).

Manuel théorique et pratique d'analyse volumétrique, de Louis Duparc (éditeur : Payot).

La concentration en ions hydrogène et sa mesure par la méthode électrométrique, de Maurice Vincent (éditeur : Hermann).

Deux plis cachetés ont été déposés par M. PICHARD, à la date du 23 mars 1925.

Le Président de la Fondation Thiers a envoyé la note suivante :

« Les membres du Conseil d'administration de la Fondation Thiers auront à choisir, dans le courant du mois de juin, les nouveaux pensionnaires qui seront admis, à partir du 1er octobre 1925, dans la maison confiée à leur tutelle.

« Les jeunes gens sont admis pour un an. Sur la proposition du Président Directeur, après un rapport spécial, une prolongation d'une deuxième année, puis d'une troisième peut être accordée.

« Ils doivent être Français, âgés de moins de 26 ans (1), célibataires, avoir satisfait aux obligations imposées par la loi sur le recrutement de l'Armée, être docteurs ou au moins licenciés dans une des Facultés, ou pourvus d'un diplôme ou d'un certificat d'études supérieures reconnu équivalent à la licence par le Conseil d'Administration, ou avoir remporté un des prix de l'Institut, sur un sujet mis au concours.

« Les pensionnaires sont logés, nourris, chauffés, éclairés, blanchis aux frais de la Fondation.

« Ils jouissent d'une pension annuelle de 2.400 francs, et, en outre, à l'issue de trois années de séjour dans la maison, une somme de 1.800 francs leur sera remise.

« Les demandes d'admission doivent êtres adressées à M. le Directeur de la Fondation Thiers, 5, rond-point Bugeaud, pour le 1er mai au plus tard.

« Les candidats sont priés de joindre à leur demande une note détaillée concernant les travaux qu'ils comptent faire pendant leur séjour à la Fondation, ainsi que leur *curriculum vitæ*, le tout accompagné des pièces suivantes : extrait de naissance, certificat constatant qu'ils ont satisfait à la loi militaire, diplômes, renseignements sur leurs antécédents, études, succès obtenus.

(1) Au 30 septembre de l'année d'entrée.

« Ils devront, en même temps, demander, à leurs maîtres ou à toutes personnes autorisées, des références ou témoignages qui seront envoyés *directement* par leurs signataires à M. le Directeur de la Fondation, *dans le délai susdit* ».

Sur l'alumine précipitée.

M. Guichard montre l'impuissance de la méthode classique de déshydratation à température constante pour déterminer les rapports de l'eau et de l'alumine précipitée.

L'étude des vitesses de déshydratation en température régulièrement croissante conduit à conclure que les alumines précipitées à froid renferment un hydrate défini, tandis que les alumines préparées à 100° ne renferment que de l'eau adsorbée.

La catalyse déshydratante réalisée à l'aide de l'alumine est uniquement sous la dépendance des phénomènes d'adsorption.

Etalonnage de la bombe calorimétrique.

M. Ph. Landrieu expose comment il a procédé à l'étalonnage de la nouvelle bombe et du nouveau calorimètre décrits précédemment.

La valeur en eau de l'ensemble a été déterminée par deux méthodes différentes :

1° Par combustion de l'acide benzoïque étalon du Bureau des Standards de Washington. Les différentes chaleurs de combustion, développées par la combustion de différents poids du combustible étalon, ont été repérées sur l'échelle thermométrique.

2° Par l'emploi d'un procédé dont le principe a été précédemment décrit, et qui reposent sur l'emploi de 2 calorimètres et de 2 résistances identiques. Cette méthode, dite méthode de Pfaundler, a été employée comme une méthode de zéro, elle a donné des résultats très précis, en complet accord avec ceux obtenus auparavant par la combustion de l'étalon.

L'exposé détaillé de ces différentes déterminations fera l'objet d'un mémoire au *Bulletin*.

Sur la décomposition thermique de quelques chlorosels de la série du platine.

M. Gire expose ce qui suit :

Le chloroplatinate de potassium se décompose au rouge clair selon l'équation :

$$1/2\,PtCl^6K^2_{sol.} \rightleftarrows 1/2\,Pt_{sol.} + KCl_{sol.} + Cl^2_{gaz.}$$

constituant un système monovariant.

A côté de ce système, M. Gire a étudié, du point de vue de l'équilibre, la décomposition thermique des chloroplatinates de sodium et de baryum, du chloroiridate de potassium et du chlororhodate de sodium. Pour chacun de ces systèmes, il a mesuré les tensions de dissociation jusqu'à deux atmosphères et tracé les courbes logarithmiques de l'équilibre.

Dans l'intervalle de températures où les dissociations du chloroplatinate de potassium et du chloroiridate de potassium ont été suivies, le chlorure de potassium fond, il en résulte un relèvement des courbes d'équilibre sur l'axe des abscisses permettant de calculer la chaleur de fusion de ce sel.

La chaleur de fusion de KCl, calculée sur la courbe de dissociation de $PtCl^6K^2$ est de $7^{cal},4$, valeur un peu trop forte, qu'explique une légère dissolution du chloroplatinate dans le chlorure fondu.

La courbe de dissociation du chlororhodate de sodium, au point de fusion du chlorure de sodium, permet de calculer la chaleur de fusion de NaCl.

En présence d'un excès de chlorure de potassium le chloroiridate de potassium se transforme en chloro-iridite selon l'équation :

$$2IrCl^6K^2 + 2KCl \rightleftarrows 2IrCl^6K^3 + Cl^2$$

Cette transformation est réversible, elle constitue un système monovariant dont M. Gire a établi le diagramme d'équilibre.

Un mémoire détaillé sur cette question paraîtra prochainement aux *Annales de Chimie*.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 20 MARS 1925.

Présidence de M. GRIGNARD, *président.*

Sur les formes énoliques de la menthone et de la butyrone.

MM. GRIGNARD et SAVARD ont appliqué à la menthone et à la butyrone la méthode qui leur avait permis d'isoler l'énol de la pulégone (P. V. de la section de Lyon de la *Soc. Chim.*, année 1924, p. 1081 ; *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 1573).

1° L'énolisatiou de la menthone, dans des conditions déterminées, par C^2H^5MgBr (63 0/0), C^2H^5MgI (58 0/0), *sec.* - C^4H^9MgBr (45 0/0), montre qu'il n'y a pas parallélisme avec la pulégone dont l'énolisation était totale par les bromomagnésiens secondaires.

La décomposition de l'énolate magnésien par une solution de chlorure d'ammonium très faiblement acétique, a donné la forme énolique libre. C'est un liquide d'odeur plus fine que celle de la menthone, très instable. se transposant rapidement et spontanément en menthone ordinaire. Ses constantes sont :

$$Eb_2 = 75\text{-}77° ; \qquad n_D^{12} = 1,45987 ; \qquad d_{11}^{1} = 0,8931$$

d'où $R_m = 47,22$ (calculé pour l'énol 47,15)

Indice de saponification 222 (calculé 217)

Le chlorure de benzoyle conduit au benzoate de cet énol, fus. 125°.

2° Pour la butyrone, on a trouvé dans les mêmes conditions que précédemment, une énolisation de 11 0/0 avec C^2H^5MgBr et de 47 0/0 avec C^3H^7MgBr. L'énol est trop instable pour pouvoir être isolé par simple hydrolyse. Son acétate avait déjà été obtenu par Hancû (*D. ch. G.*, 1909, p. 1054); les auteurs ont préparé le propionate :

$$Eb_{753} = 158°; \quad n_D^{11} = 1,43852; \quad d_{11}^{1} = 8,9225$$
$$\text{d'où } R_m = 48,4 \text{ (calculé } 48,2)$$
$$\text{indice de saponification } 329 \text{ (calculé } 329)$$

L'hydrolyse acide de ce propionate a permis d'isoler un énol contenant encore 8 0/0 d'éther-sel, $Eb_{753} = 154°$, dont on peut suivre la transformation spontanée en butyrone par la régression de son indice de réfraction.

On pourra sans doute arriver à l'énol pur en passant par le butyrate qui sera séparable par distillation fractionnée après hydrolyse.

Ces recherches sont continuées.

M. P. JOB indique que l'*étude théorique des mélanges de deux solutions pouvant donner naissance à un complexe* conduit aux conclusions suivantes :

1° Parmi les mélanges en proportion variable des solutions équimoléculaires des deux constituants simples, celui qui contient la plus grande quantité de complexe, « le mélange maximum », a la composition correspondant à la formule même du complexe, quelle que soit la concentration (résultat déjà connu).

2° Si l'on mélange des solutions non équimoléculaires des deux constituants, la « composition maxima » varie avec les concentrations choisies; sa valeur permet de déterminer la constante d'équilibre de la réaction donnant naissance au complexe.

3° Pour déterminer la composition maxima il est nécessaire de mesurer une propriété physique des mélanges qui soit additive ou qui ne dépende que de la concentration du complexe. L'adsorption de la lumière paraît répondre parfaitement à ces conditions. L'étude expérimentale se simplifie considérablement si le complexe absorbe la lumière dans une région spectrale où les constituants simples sont transparents. La spectrographie des mélanges en proportion variable des deux solutions donne alors un résultat très frappant.

M. Job a employé cette méthode pour l'étude du complexe iodocadmique. La réaction est la suivante :

$$Cd^{++} + 4I^- \rightleftarrows CdI^{4--}$$

la constante d'équilibre est voisine de 10^{-5}.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 10 FÉVRIER 1925.

Présidence de M. BERG, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après une observation de M. TIAN : Le sucre surfondu *non altéré par fusion*, en l'absence de toute trace d'humidité, paraît garder indéfiniment l'état vitreux; les lamelles de ce corps ont, en effet, conservé le même aspect, en présence de P^2O^5, depuis près d'un an.

M. BERG fait part du décès de M. GASTINE dans les termes suivants :

« Depuis notre dernière séance, une perte douloureuse a frappé notre section marseillaise.

Un de nos fondateurs, Savinien-Théophile-Gabriel GASTINE est décédé le 19 janvier dernier à l'âge de 72 ans.

Gastine était né à Saint-Galmier (Loire), le 23 mars 1853.

D'abord élève de l'Ecole des Hautes Etudes, Section Chimie, du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris, puis préparateur de Georges VILLE au Laboratoire de Physique végétale du Muséum, il vint en 1872, à Marseille, diriger l'Usine d'Engrais chimiques Louis Avril.

Son activité scientifique s'est surtout orientée vers les questions agricoles.

En 1876, la Compagnie P.L.M le chargea d'étudier les moyens de défense des vignobles contre le Phylloxéra, ce qui l'amena à créer un appareil injecteur de sulfure de carbone encore en usage de nos jours.

Ces recherches, effectuées dans un esprit de complet désintéressement, le désignèrent au choix du Ministre de l'Agriculture lors de la création, en 1879, du Service de Défense contre le Phylloxéra. Il y fut attaché à titre de délégué régional pour les départements de l'Est, du Sud-Est, du Sud-Ouest, et plus tard pour les provinces d'Oran et de Constantine et la régence de Tunisie.

Au cours de déplacements nécessités par ses fonctions, Gastine recueillit dans la province de Constantine, la Tunisie, la Crau, la Camargue, le Cordon littéral du Rhône, le Salant de Camargue de nombreux échantillons de terre dont il fit l'examen chimique dans son Laboratoire privé.

Son attention s'est encore portée sur d'autres questions de Chimie analytique : recherche de faibles quantités de sulfure de carbone dans les terres, les gaz, l'air; application du microscope et de la lumière polarisée à l'analyse des farines.

La lutte contre les parasites des végétaux lui doit de nombreux travaux et des formules d'agents insecticides, en particulier l'emploi de l'arséniate de plomb en suspension dans des solutions savonneuses.

Ces divers travaux ont paru dans les rapports de la Compagnie P.L.M., les Comptes-Rendus et le Bulletin du Ministère de l'Agriculture, les Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, le Bulletin de la Société Chimique, le Bulletin de la Société d'Agriculture des Bouches-du-Rhône, les Annales des Epiphyties, le Progrès agricole, etc.

Notre Section perd en lui un de ses membres les plus distingués. »

Thermochimie des réactions lentes, par M. A. Tian. — En 1923, l'auteur a signalé (*Bull. Soc. Ch.* (4), t. **33**, p. 427) l'intérêt que présenterait la mesure de très faibles débits calorifiques comme moyen d'étude de la cinétique des réactions lentes. Il a donné à cette époque quelques indications sur un appareil permettant ces mesures. Il voudrait aujourd'hui montrer les services qu'un tel appareil, en fonctionnant comme calorimètre intégrateur, peut rendre pour évaluer la chaleur dégagée au cours des réactions lentes. On sait que, dans ce cas, les procédés calorimétriques habituels sont en défaut, et que même l'emploi du calorimètre adiabatique n'est pas sans présenter de grosses difficultés, surtout s'il s'agit de réactions très lentes.

Le calorimètre à compensation décrit il y a deux ans, a été perfectionné depuis. Un deuxième appareil plus commode a été utilisé en 1924 pour étudier la thermogénèse de très petits animaux, en collaboration avec M. J. Cotte (*C. R. Acad.* t. **178**, p. 705 et t. **178**, 1390; *C. R. Soc. Biol.*, t. **87**, p. 869, 1922 et réunion plénière du 5 juin 1924, p. 193). Enfin un troisième modèle plus seusibie a été construit et fonctionne dans une cave à température peu variable, en vue d'étudier les chaleurs de réactions lentes.

Ce dernier appareil, dont la cellule a $8^{cc},2$, donne au galvanomètre une déviation de 228 mm. pour un dégagement horaire de 1 petite calorie. En réalité, le galvanomètre ne dévie jamais que très peu, la majeure partie de la chaleur dégagée (ou absorbée) étant compensée par effet Peltier. On enregistre seulement le surplus, positif ou négatif, sur le papier photographique d'un enregistreur impressionné par le spot du galvanomètre. La somme algébrique des aires comprises entre l'axe des temps et la courbe inscrite par l'enregistreur donne, avec sou signe, la chaleur non compensée à ajouter à l'effet Peltier. Une deuxième correction encore plus petite est relative à la variation totale de la température de la cellule de l'instant initial à l'instant final.

Dans le cas de la formation ou de l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle, de l'interversion du sucre... on fait de bonnes mesures en opérant sur des masses de réactifs de l'ordre du gramme, dissous dans un solvant convenable ; on met une dose de catalyseur (HCl pour les réactions ci-dsssus) telle qu'une fraction bien mesurable par une analyse chimique puisse réagir dans un temps convenable, 6 heures, par exemple : si l'on réalise ainsi le 1/4 de la réaction on voit que la masse de substance transformée est seulement de l'ordre de quelques décigrammes. Pendant que la courbe s'enregistre auto-

matiquement, la présence de l'opérateur n'est évidemment pas indispensable.

Un mémoire donnant des indications détaillées sur ces mesures paraîtra ultérieurement.

Des déterminations de chaleur d'éthérification (et d'hydrolyse des éthers-sels), faites par Mlle Béranger, sont en cours d'exécution.

Essais de Zircons, par M. A. Karl. — L'analyse des zircons ou des malacons, en vue de déterminer leur valeur marchande, est assez longue à cause de la séparation du fer et du titane. L'auteur indique une méthode qui donne des résultats suffisants pour établir, en peu de temps, la teneur de ces minéraux, en silicate de zirconium.

Elle est basée sur le fait qu'à une température inférieure à 440-450° le silicate de zirconium n'est pas sensiblement attaqué par un courant de chlore sec, que l'on fait barboter dans du CCl^4 maintenu froid.

Le fer et le titane sont, dans ces conditions, transformés en chlorures volatils, qui se condensent et que l'on peut doser, s'il y a lieu, par des méthodes connues.

On opère dans un tube de verre qui permet de suivre l'opération; le minerai est contenu dans une nacelle que l'on pèse avant et après la chloruration.

Le résidu de silicate peut être obtenu parfaitement blanc.

Si le minerai contient: Tantale-Niobium-Uranium et terres rares, la méthode est encore applicable; mais il faut éliminer les chlorures non volatils par un lavage du résidu à l'eau acidulée par HCl.

Elle peut également être utilisée à l'essai de matières contenant un mélange d'oxyde et de silicate de zirconium.

L'oxyde est attaqué par le Cl chargé de CCl^4 à basse température et plus rapidement que le silicate.

On opère alors par pesées successives jusqu'à poids sensiblement constant du résidu.

Il est procédé au renouvellement du Bureau pour 1925 :

MM. le Dr Moitessier .... *Président*,
Tian.................. *Vice-Président*,
Karl.................. *Secrétaire*.

Société Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 28 FÉVRIER 1925.

I. — *Communications*.

MM. L. Hackspill et d'Huart présentent un nouvel appareil pouvant servir :

1° Au dosage de l'humidité dans les gaz ;
2° Au dosage de l'H^2 dans l'analyse élémentaire ;

3° A la mesure des densités de vapeur des composés organiques.

Le principe de la méthode :

Mesure directe de la pression de la vapeur, au moyen d'un manomètre, à température donnée dans un volume connu.

Pour la vapeur d'eau il y a lieu de tenir compte d'une certaine dépression due à une adsorption de cette vapeur par la surface du verre.

Il a été fait une étude de cette adsorption par rapport à différents facteurs qui peuvent l'influencer.

MM. L. HACKSPILL et GRANDADAM : *Action des cyanures alcalins sur les oxydes métalliques.* — Le groupement (CN) des cyanures alcalins réduit complètement vers 750° les oxydes de Fe-Ni-Pb-Sn-Ba en donnant : le métal réduit, un dégagement de CO^2, CO et N^2 aiusi que le métal alcalin du cyanure, ce métal alcalin distille et peut être recueilli sur un tube froid.

MnO^2 est réduit eu MnO quantitativement. Avec Al^2O^3-MgO-CaO-SrO, toujours dégagement du métal alcalin du cyanure, mais ici la réduction n'est pas complète par suite de sa lenteur à cette température.

MM. F. VLÈS et E. VELLINGER présentent une lorme pratique d'*électrode à hydrogène.* Une description détaillée de l'appareil paraîtra au *Bulletin.*

M. VOLMAR expose les résultats auxquels il est parvenu en appliquant la *loi de l'équivalence photochimique à la photolyse des acides bibasiques,* qui ainsi que l'ont montré MM. D. Berthelot et Gaudechon pour l'acide oxalique, peut se faire, soit suivant la réaction unique :

$$R\begin{matrix} \diagup CO^2H \\ \diagdown CO^2H \end{matrix} = 2CO^2 + RH^2$$

soit en deux phases, avec formation intermédiaire d'acide monobasique :

$$R\begin{matrix} \diagup CO^2H \\ \diagdown CO^2H \end{matrix} = CO^2 + RH\text{-}CO^2H$$

$$RH\text{-}CO^2H = CO^2 + RH^2$$

1° La réaction $R<{}^{CO^2H}_{CO^2H} = 2\,CO^2 + RH^2$ *exigerait l'intervention de radiations de longueur d'onde* $\lambda < 0^\mu,18$, pratiquement impossibles à obtenir avec les sources ordinaires d'ultraviolet.

2° *La photolyse partielle — avec formation d'acide monobasique — se produit avec des radiations de longueur d'onde relativement grande,* surtout pour les premiers termes de la série. Le calcul se fait comme dans le cas des acides monobasiques; il ne doit être légèrement modifié que pour l'acide formique, l'énergie de liaison H-carboxyle, calculée d'après les données de Weinberg, étant de beaucoup inférieure à l'énergie de liaison C-H dans une chaîne d'hydrocarbure.

La photolyse du deuxième carboxyle avec formation de carbure, exige l'intervention de radiations de longueur d'onde beaucoup plus courte (0µ,21), caractéristiques de la photolyse de la fonction acide.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	Q	λ	
		calculée	observée
Acide oxalique.........	82000 cal.	0µ,32	0µ,3
— malonique.......	135000 —	0,23	0µ,25 > λ > 0µ,20
— succinique.......	114000 —	0,21	—
— glutarique.......	116000 —	0,20	—

La longueur d'onde active est d'autant plus grande que les deux carboxyles sont plus voisins dans la molécule. A partir de l'acide succinique, la longueur d'onde calculée est inférieure à celle caractéristique de la photolyse de la fonction acide (0µ,21); les deux carboxyles n'ont plus d'influence l'un sur l'autre, chacun deux se photolyse comme s'il était seul.

L'auteur a constaté expérimentalement qu'alors que la photolyse des acides oxalique et malonique donne des quantités notables d'acides formique et acétique, celle de l'acide succinique ne donne que des traces d'acide propionique, et celle de l'acide glutarique ne donne pas du tout d'acide butyrique.

3° *La loi de l'équivalence* montre que par suite de sa constitution spéciale l'acide oxalique doit présenter aux radiations lumineuses une sensibilité beaucoup plus grande que ses homologues.

M. Volmar rapprochant le rôle joué d'après Baudisch et ses élèves par le radical nitroxyle =NOH dans la photosynthèse des corps azotés, de celui attribué à l'acide cyanique CNOH par M. Fosse à la suite de ses recherches sur l'oxydation ammoniacale des composés organiques, a entrepris l'étude de diverses *oxydations* et *réductions photochimiques de composés azotés* et communique les premiers résultats auxquels il est arrivé.

1° Les solutions aqueuses de gaz ammoniac sont très stables aux radiations ultraviolettes, même voisines de 0µ,2 : aucune réaction n'a été observée. Mais, en présence d'un courant lent d'oxygène, la solution renferme, au bout de 10 heures, des traces d'acide nitreux. Après élimination de NH^3 et NO^2H, le résidu fixe réduit le chlorure d'or, le nitrate d'argent et la liqueur de Fehling, présentant ainsi les caractères de l'hydroxylamine NH^2OH.

2° Les solutions aqueuses de nitrite de K ou Na ne sont pas sensiblement photolysées par l'ultraviolet, même de courte longueur d'onde (λ = 0µ,2).

Une solution de nitrite d'ammonium et les éthers uitreux sont plus aisément photolysés surtout en présence d'un courant d'hydrogène, et la solution, après élimination de NO^2H présente les propriétés réductrices caractéristiques de l'hydroxylamine.

L'hydroxylamine $\frac{H}{H}>N\text{-}OH$, *composé intermédiaire entre* NH^3 *et* NO^2H *semble devoir être le terme commun vers lequel tendent l'oxydation photochimique de l'ammoniaque et la réduction photochimique des composés plus oxygénés, nitrites et nitrates.*

M. G. Hugel : *Sur des combinaisons hétérocycliques renfermant de l'iode ou du brome pentavalents.* — L'acide iodique (1 mol.) agit en milieu aqueux sur l'orthophénylène-diamine (1 mol.) en donnant un précipité brun amorphe dont la composition correspond à la formule :

N, N, I-OH

C'est une base donnant des sels avec H^2SO^4 1 : 1 et particulièrement facilement avec l'acide iodhydrique très dilué :

N, N, I-I, H^2O

substance vert métallique, cristallisant bien, soluble en jaune brun dans l'eau, l'alcool, etc.

Alors que l'acide chlorique ne réagit pas, l'acide bromique avec l'orthophénylènediaiuine donne un précipité jaune brun se comportant en tout comme le dérivé iodé. Composition suivant la formule :

N, N, Br-OH

M. A. Couder : *Action de l'ammoniac sur la cyanamide.* — La cyanamide absorbe énergiquement le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur. Le produit obtenu est liquide; sa composition dépend de la température et de la pression du gaz; il se transforme avec le temps.

L'étude ébulliométrique et tonométrique du système a montré que la dissolution de la cyanamide dans l'ammoniac se fait d'abord sans association moléculaire. Celle-ci apparaît lentement : après un mois, la solution ne contient pratiquement plus que de la dicyanamide.

Au contraire, si l'on chasse le gaz du mélange récemment préparé, on obtient immédiatement de la dicyandiamide comme résidu,

on peut supposer qu'elle se forme directement par dissociation d'une combinaison ammoniacale de la cyanamide.

II. — *Renouvellement du Bureau.*

Ont été élus :

Président.......... MM. NICLOUX.
Vice-Président..... BATTEGAY.
Trésorier.......... REMY.
Secrétaire .... GUILLEMET.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 26 MARS 1925.

Présidence de M. O. LIÉVIN, *président.*

A propos du camphre synthétique : une polémique avec M. Kondakow.

M. André MEYER expose quelques critiques de détail qui ont été formulées par M. Kondakow à propos de son étude sur le camphre synthétique, parue dans le *Bulletin*, t. **35**, p. 1-16 (1924).

Il indique la réponse qu'il a faite à ces objections. Cette polémique a été publiée dans « *Le Caoutchouc et la Gutta-Percha* », nos 244 (1924), 251 et 252 (1925).

Étude sur les alcaloïdes de la fève de Calabar.

M. Michel POLANOWSKI, à la suite de ses travaux avec M. Max Polonowski, donne la constitution de l'ésérine dont la formule réelle serait :

```
NHCH³    CH          CH³
|      //   \        |
CO—OC         C——————C——————CH²
    |         ||     |       |
   HC         C      CH      CH²
     \\      / \    /  \    /
       CH      NCH³     NCH³
```

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 43. — Influence de la variation du coefficient de viscosité avec la température sur la chaleur spécifique des solutions (Communication préliminaire) ; par **M. Nicolas de KOLOSSOWSKY.**

(20.2.1925.)

Dans un mémoire qui doit paraître dans l'un des prochains numéros du *Journal de Chimie physique*, j'ai établi pour le calcul

des chaleurs spécifiques des solutions aqueuses diluées des substances organiques la formule théorique suivante :

$$k = \frac{18\mu + 2n + 3}{18\mu + M} \qquad (1)$$

où k représente la chaleur spécifique de la solution,
M le poids moléculaire, et
n le nombre d'atomes, contenus dans la molécule du corps dissous, et enfin
μ le nombre de molécules d'eau pour une molécule de la substance dissoute.

Cette formule s'est trouvée vérifiée expérimentalement pour les solutions de l'urée, de l'acétamide, de la dextrose, des acides formique, oxalique et citrique et de quelques autres substances avec une exactitude qui ne laisse presque rien à désirer.

J'ai montré ensuite que la formule ci-dessus est liée intimement avec la règle additive ordinaire, et pour cette cause je n'ai pas abordé alors la question des chaleurs spécifiques des solutions de telles substances qui ne se prêtent d'aucune manière au calcul par la loi des mélanges. On connait bien que telles sont les solutions aqueuses des alcools saturés, par exemple, dont les chaleurs spécifiques expérimentales sont toujours considérablement supérieures aux chiffres calculés par la règle additive. L'étude de ces écarts représente précisément l'objet de la note présente.

J'ai supposé que si le frottement intérieur de la solution est supérieur au frottement intérieur du dissolvant pur et si en outre la différence entre ces grandeurs diminue à mesure de l'élévation de la température, on doit tenir compte, lors du calcul de la chaleur spécifique d'une pareille solution, du travail dépensé pour vaincre la viscosité du milieu. Ce travail doit etre proportionnel à la dérivée :

$$\frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta)$$

η_0 étant le coefficient de viscosité du dissolvant pur,
η le coefficient de viscosité de la solution et
T la température absolue.

Pour exprimer ce travail en calories nous devons multiplier cette expression par l'équivalent thermique du travail A et par un coefficient de proportionnalité β. Pour le moment nous ne nous arrêterons pas sur la signification physique de ce coefficient et nous nous contenterons de lui attribuer simplement une valeur empirique, en posant :

$$A\beta = 350$$

J'espère revenir sur la signification théorique du coefficient β dans un autre mémoire plus détaillé.

Ayant donc admis que le travail nécessaire pour vaincre la viscosité du milieu, lors de l'élévation de la température de 1°, exprimé

en calories est égal à :

$$350 \frac{d}{dT} (\eta_0 - \eta)$$

le calcul de la chaleur spécifique de la solution doit être effectué suivant la formule :

$$k = \frac{18\mu + 2n + 3}{18\mu + M} + 350 \frac{d}{dT} (\eta_0 - \eta) \qquad (2)$$

Un certain nombre de calculs a complètement confirmé cette prévision. Notamment les solutions aqueuses des alcools saturés rentrent dans la catégorie des systèmes, qui répondent aux conditions énoncées plus haut. Dans le tableau suivant les grandeurs de la dérivée $\frac{d}{dT} (\eta_0 - \eta)$ ont été calculées par interpolation des données expérimentales de Dunstan et Thole (1), de Wijkander (2) et de Hosking (3), et pour les chaleurs spécifiques des solutions on a utilisé les chiffres de Doroschewsky et Rakowsky (4), de Marignac (pour l'acide acétique (5) et les miens (pour le sucre de canne (6).

Substance dissoute	$\frac{18\mu + 2n + 3}{18\mu + M}$	$350 \frac{d}{dT} (\eta_0 - \eta)$	k calculée	k' expérim.	Ecart en p. 100
CH^3OH	0,974	0,017	0,991	1,003	+ 1,2 0/0
C^2H^5OH	0,973	0,038	1,011	1,010	− 0,1
C^3H^7OH	0,946	0,074	1,020	1,022	+ 0,2
$C^2H^4O^2$	0,980	0,005	0,985	0,987	+ 0,2
$C^{12}H^{22}O^{11}$ . . .	0,967	0,009	0,976	0,976	0

Par conséquent, à l'exception de la solution de l'alcool méthylique, qui donne lieu à un écart de plus de 1 0/0, pour toutes les autres solutions étudiées l'accord entre l'expérience et le calcul est parfait, attendu que les écarts sont inférieurs à l'ordre de l'exactitude des mesures. Par exemple les données de Doroschewsky et Rakowsky obtenues pour une même solution diffèrent parfois entre elles de 0,6 0/0.

En terminant, je crois utile d'insister sur ce point, qu'il existe un parallélisme remarquable entre les écarts des chiffres calculés au moyen de la formule (1) d'une part, et d'autre part entre les variations de la différence des coefficients de viscosité $\eta_0 - \eta$ avec la température. En effet le terme correctif $350 \frac{d}{dT} (\eta_0 - \eta)$ varie pour les

(1) Dunstan und Thole, *Joard. chem. Soc.*, 1908, t. **93**, p. 561 et 1909, t. **95**, p. 1556.

(2) Wijkander, *Beibl. zu d. Wied. Ann.*, 1879, t. **3**, p. 8.

(3) Hosking, *Phil. Mag.*, (5), 1900, t. **49**, p. 274.

(4) Doroschewsky et Rakowsky, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1909, t. **41**, p. 964.

(5) Marignac, Œuvres complètes, publiées par Ador, t. **2**, p. 624.

(6) Kolossowsky, *Bull. Acad. Royale de Belgique*, 1913, p. 349.

différentes substances étudiées entre de larges limites de 0,005 à 0,074, c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 15.

Pour le calcul de ce terme correctif il faut connaître les coefficients de viscosité de la solution donnée au moins à deux températures différentes, voisines de la température ordinaire, et en outre la valeur expérimentale de sa chaleur spécifique. Jusqu'à présent j'ai trouvé tout ce complexe de données nécessaires seulement pour 5 substances mentionnées et c'est la raison pour laquelle je n'ai pas pu multiplier encore les exemples.

(Saint-Pétersbourg, le 12 février 1925)

N° 44. — La vitesse de coagulation du trisulfure d'antimoine; par C. K. JABLCZYNSKI et A. PRZEZDZIECKA-JEDRZEJOWSKA.

(13.3.1925.)

Dans la publication précédente (1) sur la vitesse de coagulation du sulfure arsénieux, la concordance des mesures avec l'équation :

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = K t \qquad (1)$$

était complète; α_0 et α sont les angles de rotation du nicol dans le spectrophotomètre Koenig-Martens au moment initial et après le temps t. Le but de ce travail est de vérifier l'équation ci-haut pour le trisulfure d'antimoine.

Préparation de l'hydrosol et manière de mesurer. — Nous avons obtenu le colloïde Sb^2Sb^3 en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution à 0,1 0/0 d'émétique pendant 1 heure sous pression; enfin nous filtrions le liquide. De l'hydrogène sulfuré libre s'y trouvait évidemment. La manière de mesurer fut la même qu'avec As^2S^3, sauf différence que par l'autre fente du spectrophotomètre on laissait entrer la lumière d'une lampe électrique à poire mate directement sans la faire passer d'abord par l'eau. « Compartiment B » fut éliminé, comme superflu. Nous commençames les mesures, pas instantanément après avoir mélangé les liquides, mais après la période d'incubation qui dépend de la manière de verser l'électrolyte (2).

Nous choisîmes pour l'observation la lumière jaune, comme la plus commode pour le rouge jaune de l'hydrosol Sb^2S^3. La largeur de la fente = 1 mm. La température de chambre $\pm$ 17°C.

Les solutions du chlorure de potassium, employées pour la coagulation furent : $x = 0{,}125$; 0,150; 0,175; 0,200 et 0,225 norm. La coagulation allait trop lentement avec des solutions moins concentrées et trop vite avec de plus concentrées.

Les mesures. — Nous fîmes trois séries de mesures : 1° Tout de suite après avoir préparé l'hydrosol Sb^2S^3 (excepté avec 0,125 norm. de KCl); 2° dans une journée; 3° dans 3 jours. Voici la deuxième série complète :

(1) C. K. Jablczynski « Coagulation lente des colloïdes de premier ordre », *Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. 35, p. 1277.

(2) *Loc. cit.*, p. 1291.

Mesure 1. — 10 cc. de l'hydrosol + 5 cc. de 0,125 norm. de KCl.

t min.	α^0	$K \times 10^3$ (1)
0.........	52,8	—
12.........	55,9	2,06
24.........	57,7	2,20
36.........	58,7	2,01
48.........	60,1	2,02
60.........	61,9	2,12
72.........	62,8	2,01
84.........	64,0	2,00
96.........	65,7	2,08
108.........	66,5	2,11
120.........	67,5	1,99
132.........	68,7	2,01
		2,06

Mesure 2. — 10 cc. de l'hydrosol + 5 cc. de 0,200 norm. de KCl.

t min.	α^0	$K \times 10^3$
0..........	54,2	—
4..........	56,9	10,99
8..........	59,6	11,20
12.........	62,3	11,45
16.........	65,9	11,71
20.........	66,7	11,09
24.........	69,6	11,98
		11,40

Mesure 3. — 10 cc. de l'hydrosol + 5 cc. de 0,175 norm. de KCl.

t min.	α^0	$K \times 10^3$
0..........	56,3	—
1..........	58,3	33,35
2..........	60,2	33,07
3..........	61,9	32,19
4..........	63,9	33,49
5..........	65,0	33,08
6..........	67,1	33,11
7..........	68,0	31,09
8..........	70,1	33,17
9..........	71,4	33,00
		32,84

Mesure 4. — 10 cc. de l'hydrosol + 5 cc. de 0,200 norm. de KCl.

t min.	α^0	$K \times 10^3$
0..........	61,1	—
0,25........	66,0	373,5
0,50........	70,2	370,3
0,75........	73,8	371,7
1,00........	76,8	368,3
		370,9

Mesure 5. — 10 cc. de l'hydrosol + 5 cc. de 0,225 norm. de KCl.

t min.	α^0	$K \times 10^3$
0..........	54,0	—
0,25........	67,6	984,7
0,50........	77,0	995,5
		990,1

Nous voyons une constance excellente de K pour chaque mesure. L'équation (1) et conséquemment aussi l'équation de M. de Smoluchowski (1) restent complètement confirmées aussi pour le colloïdale trisulfure d'antimoine.

Traçons des lignes de ces mesures, en prenant lg tg α comme ordonnées et les temps comme abscisses, et nous obtiendrons des lignes droites.

Nous trouvons dans le tableau 1 les résultats de toutes les trois séries de mesures.

TABLEAU 1.

x norm. de KCl	K × 10³		
	Tout de suite après la préparation de l'hydrosol	Dans 1 jour	Dans 3 jours
0,125	—	2,06	3,22
0,150	10,24	11,40	15,47
0,175	32,63	32,84	40,87
0,200	368,0	370,9	395,2
0,225	886,7	990,1	1017,6

La conclusion est que l'hydrosol Sb^2S^3 n'est pas stable; les K restent presque invariables dans les deux premières séries; dans la troisième K monte sensiblement. sans doute à cause d'abaissement du contenu de l'hydrogène sulfuré libre, qui partiellement s'évapore pendant qu'on ouvre la bouteille et partiellement s'oxyde. La suffisante stabilité de Sb^2S^3 dans les deux premiers jours permet de vérifier l'équation de Paine (2) que la vitesse de coagulation est proportionnelle à la 5ᵉ ou 6ᵉ puissance de la concentration de l'électrolyte :

$$K = K_0C^5 \quad \text{jusqu'à} \quad K_0C^6 \qquad (2)$$

K_0 signifie la vitesse de coagulation pour la concentration $x = 1$ norm. de KCl; nous n'avons pu obtenir de constance de K_0 ni pour la puissance 5, ni pour 6; seulement la puissance 10 approche les différents K_0 mais ne donne non plus de constance distincte. L'équation 2 n'a pas d'essentielle valeur, ce qui a été déjà constaté pour l'hydrosol de l'hydrate ferrique.

Influence stabilisante de l'hydrogène sulfuré. — L'hydrogène sulfuré agit comme stabilisant sur Sb^2S^3 de même que sur As^2S^3. Nous en avons la preuve dans les deux mesures suivantes 6 et 7, exécu-

(1) Dans les deux mémoires précédents, voir *Bull. Soc. chim.* (4), p. 1277 et 1286, il y a une erreur : au lieu de $K \times 10^{-3}$, doit être $K \times 10^3$.

(2) Le passage de l'équation 1 à celle de M. de Smoluchowski, voir *loc. cit.*, p. 1284.

Loc. cit., p. 1280.

tées avec 0.175 norm. de KCl; dans la mesure 7 l'hydrosol était plus saturé d'hydrogène sulfuré que dans 6 :

Mesure 6. — 10 cc. de l'hydrosol + 5 cc. de 0,175 norm. de KCl.

t min.	α^0	K × 10^3
0	53,7	—
1	56,2	40,32
2	58,6	40,70
3	61,0	40,79
4	63,1	40,18
5	65,6	40,46
6	67,1	40,04
7	69,0	40,20
8	70,7	40,21
		40,36

Mesure 7. — 10 cc. de l'hydrosol saturé de H^2S + 5 cc. de 0,175 norm. de KCl.

t min.	α^0	K × 10^3
0	53,8	—
1	55,7	30,57
2	57,6	30,97
3	59,6	32,01
4	61,0	30,17
5	63,1	31,83
6	64,6	31,31
7	65,8	30,25
8	67,2	30,10
9	68,6	30,14
10	70,3	31,01
11	71,2	30,22
		30,79

En effet, la constante K de la mesure 7 est de 25 0/0 plus petite que celle de 6. L'hydrogène sulfuré stabilisa le colloïde.

L'élimination de l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène donna une constance de K ; nous le voyons dans la mesure 8. L'hydrogène de l'appareil de Kipp. après avoir été lavé par l'eau, passée pendant une heure dans l'hydrosol, qui. après ce temps, ne sentait plus l'hydrogène sulfuré.

Mesure 8. — 10 cc. de l'hydrosol, traversé d'un courant d'hydrogène, + 5 cc. de 0,175 norm. de KCl.

t min.	α^0	K × 10^3
0	60,1	—
0,5	63,8	135,3
1	67,0	131,8
1,5	69,5	124,6
2	72,4	129,2
		130,2

La constante K a monté de 32,84 (voir le tableau 1. mesure 3) à 130.2. c'est-à-dire de quatre fois. L'hydrosol privé d'hydrogène sulfuré est donc de beaucoup plus sensible aux électrolytes, que contenant de l'hydrogène sulfuré libre.

D'après Linder et Picton, ainsi que Billitzer (1). l'hydrogène ne peut complètement éliminer l'hydrogène sulfuré. dont des parties minimes restent dans l'hydrosol, probablement à cause de l'adsorption par des particules colloïdales.

(Université, Institut de Chimie minérale, Varsovie.)

N° 45. — La vitesse de coagulation des mélanges colloïdaux; par C. K. JABLCZYNSKI et H. LORENTZ-ZIENKOWSKA.

(13.3.1925.)

Dans les publications précédentes sur la cinétique de coagulation d'As^2S^3 (2) et Sb^2S^3 (3) à l'aide du spectrophotomètre, on obtint une excellente concordance des mesures avec l'équation posée par C. K. Jablczynski :

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = Kt \qquad (1)$$

où α_0 et α expriment les angles de rotation du nicol dans le spectrophotomètre au moment initial et après le temps t. La question se pose si les mélanges de ces colloïdes de premier ordre se comportent comme un colloïde homogène ou non-homogène ? Dans le premier cas nous devrions obtenir un K constant, dans le second, variable pendant la même mesure. Cette question se rallie à celle-ci : la coagulation est-elle un procès *chimique*. où les particules colloïdales d'une composition chimique ne s'unissent qu'avec des particules semblable ; ou si ce n'est qu'un procès *de chocs purement physiques* des particules sans rapport avec leur composition chimique ? Dans ce dernier cas le mélange aurait toutes les propriétés d'un colloïde homogène et K resterait invariable, naturellement, dans les limites de la même mesure.

La méthode de mesures resta la même que dans les travaux précédents sur la coagulation d'As^2S^3 et de Sb^2S^3. Durant la mesure le liquide était agité sans cesse. Lumière jaune. Température de chambre ± 17°.

Mesures. — On exécuta deux séries de mesures. Dans l'une on mélangea d'abord les solutions d'As^2O^3 et d'émétique, puis on fit passer de l'hydrogène sulfuré dans ce liquide, et, enfin, on examina la vitesse de coagulation sous l'influence du chlorure de potassium. Dans la deuxième série on mélangea dans des proportions diffé-

(1) Voir *Abegg Handb. d. anorg. ch.*, III, p. 528 et 600.

(2) C. K. JABLCZYNSKI « Coagulation lente des colloïdes de premier ordre », *Bull. Soc. chim.* 1924 (4), t. 35, 1277.

(3) Voir le mémoire précédent : C. K. JABLCZYNSKI et A. PRZEZDZIECKA-JEDRZEJOWSKA « La vitesse de coagulation du trisulfure d'antimoine ».

Mesure I. — 5 cc. de solution 0,2 0/0 As^2O^3 + 5 cc. de solution 0,1 0/0 d'émétique saturées de l'hydrogène sulfuré, puis filtrées et additionnées de 5 cc. de 0,175 norm. de KCl.

t min.	α^0	K × 10^3
0	49,3	—
5	50,3	3,08
10	51,2	2,93
15	52,2	2,99
20	53,2	3,03
25	54,1	2,99
30	55,4	3,19
35	56,2	3,11
40	57,0	3,05
45	58,0	3,08
50	58,9	3,04
55	59,7	3,05
		3,05

rentes les solutions colloïdales d'As^2S^3 et Sb^2S^3 préparées séparément, et puis on observa la vitesse de coagulation sous l'influence de KCl.

Série I. — On exécuta deux mesures identiques, dont nous ne donnons que le n° 1 ; l'autre était la même. La constance de K est évidente. On pourrait supposer, que pendant leur formation les deux sulfures s'unissent en particules colloïdales d'une composition égale. Evidemment un semblable colloïde aurait toutes les propriétés d'une homogénéité. C'est pourquoi les mesures de la deuxième série donnent la preuve décisive.

Série II. — On fit 4 mesures doubles où on prit As^2S^3 et Sb^2S^3 en relations 8 : 2; 6 : 4; 4 : 6 et 2 : 8; nous en présentons par une rangée n° 2, 3, 4 et 5, les secondes donnèrent des résultats presque identiques. L'hydrosol d'As^2S^3 fut préparé par dissolution de 2 g. d'As^2O^3 dans l'eau, puis dilué jusqu'à 1 litre, saturé d'hydrogène sulfuré pendant une heure et filtré. On obtint l'hydrosol de Sb^2S^3 en dissolvant 1 g. d'émétique dans un litre, le saturant d'hydrogène sulfuré pendant une heure et le filtrant enfin. Les deux liquides contenaient de l'hydrogène sulfuré libre, mais pas en excès identique. Pour la coagulation on employait 0.150/*n* de KCl.

Le coefficient K montra dans chaque mélange particulier une constance; chaque mélange se comporte comme un colloïde homogène et un procès chimiques quelconques entre particules y est éliminé.

Nous ne pouvons évidemment comparer — ceci n'étant pas notre

t min.	*Mesure 2.* 8 cc. d'As^2S^3. 2 cc. d'Sb^2S^3. 5 cc. de 0,150 norm. de KCl.		*Mesure 3.* 6 cc. d'As^2S^3. 4 cc. d'Sb^2S^3. 5 cc. de 0,150 norm. de KCl.		*Mesure 4.* 4 cc. d'As^2S^3. 6 cc. d'Sb^2S^3. 5 cc. de 0,150 norm. de KCl.		*Mesure 5.* 2 cc. d'As^2S^3. 8 cc. d'Sb^2S^3. 5 cc. de 0,150 norm. de KCl.	
	α^0	$K \times 10^3$	α^0	$K \times 10^3$	α^0	$K \times 10^3$	α^0	$K \times 10^3$
0................	49,9	—	47,4	—	49,9	—	48,9	—
10................	52,2	3,57	48,9	2,29	51,3	2,16	50,9	3,08
20................	54,6	3,68	50,5	2,37	52,8	2,25	53,1	3,26
30................	56,0	3,21	51,9	2,31	54,0	2,14	54,0	2,65
40................	58,0	3,24	53,5	2,40	55,3	2,12	55,9	2,75
50................	60,0	3,28	55,1	2,41	56,4	2,06	58,0	2,90
60................	62,2	3,39	56,8	2,46	58,2	2,22	59,3	2,78
70................	64,9	3,64	57,4	2,22	60,0	2,34	60,9	2,79
80................	66,0	3,46	60,1	2,55	61,5	2,38	62,7	2,85
90................	68,1	3,57	60,9	2,42	62,1	2,24	64,5	2,99
		3,45		2,35		2,21		2,89

L'hydrosol pur d'As^2S^3 donna........................ $K = 3,88$
L'hydrosol pur d'Sb^2S^3 donna........................ $K = 11,60$

intention — les K particuliers entre eux, car la teneur en hydrogène sulfuré libre était différente dans les deux solutions colloïdales d'As^2S^3 et de Sb^2S^3, ainsi que dans les mélanges, et les travaux précédents nous ont montré que la valeur du coefficient K dépend de la concentration de l'hydrogène sulfuré libre dans l'hydrosol.

(Université, Institut de chimie minérale, Varsovie.)

N° 46. — Sur la dissociation du chlorure aurique; par Marc PETIT.

(31.3.1925.)

Quand on soumet à l'action de la chaleur, le trichlorure d'or, il se dissocie en monochlorure et chlore.

Rose (1) qui le premier étudie systématiquement ce phénomène, le considère comme réversible et le traduit par l'équation :

$$AuCl^3 \rightleftarrows AuCl + Cl^2$$

Il fait remarquer que les résultats obtenus expriment la somme de deux pressions, car la pression de vapeur du trichlorure qui se sublime vient s'ajouter à la pression exercée par le chlore mis en liberté. Je reviendrai tout à l'heure sur les essais qu'il fit pour séparer ces deux tensions. M. Meyer (2) reprend ces déterminations sans dépasser 207° craignant qu'au delà la tension de vapeur ne vienne influencer ses lectures. Il ne pense pas qu'aux températures où il opère, la faible volatilité du chlorure altère les résultats : « Le chlorure sublimé devant, dit-il, se condenser dans les parties froides où sa pression est nulle. » C'était se rassurer ainsi au mépris de la loi de Dalton.

Ces auteurs en portant les températures en abscisses et les pressions en ordonnées ont obtenu deux courbes qui ne coïncident pas et se coupent à 200°, celle de Rose présente une irrégularité au voisinage de 218°.

La non-concordance de ces résultats et l'examen des modes opératoires m'ont conduit à reprendre ces recherches que je vais exposer.

I. — *Somme des tensions de dissociation et de vapeur du chlorure aurique.*

Les aiguilles cristallines du trichlorure, préparées par action du chlore gazeux sur de l'or pur, soit en feuilles minces, soit en éponge, ont été placées dans une ampoule portant un tube vertical qui communique d'une part librement avec un manomètre et d'autre part avec une trompe à mercure par l'intermédiaire d'un robinet R.

Comme précautions opératoires je signalerai que le mercure

(1) Rose, *Journ. chem. Soc.*, 1895, t. 67, p. 881.
(2) Meyer, *Thèse de Doctorat*, Paris 1912.

utilisé au cours de ces expériences a été purifié par voie chimique et par distillation dans le vide. Celui du manomètre est recouvert d'acide sulfurique pur sur une hauteur de 5 à 6 centimètres pour

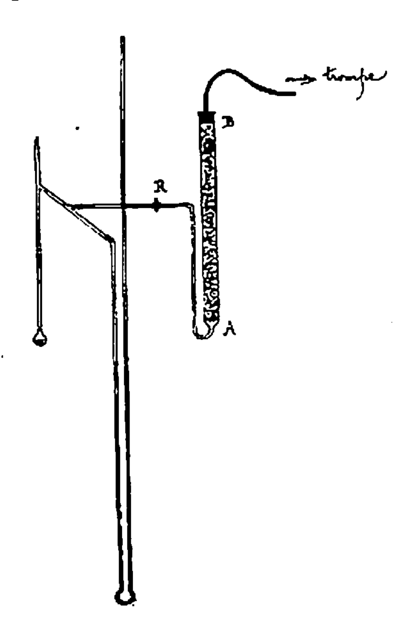


Fig. 1. — Appareil.

le protéger de l'action du chlore. De même on en préserve le mercure de la trompe par une colonne A B remplie de potasse, fondue en minces lamelles, qu'on interpose entre le robinet et la trompe.

L'ensemble des appareils fut soigneusement lavé et séché.

La conduite d'une opération est très simple; le vide étant fait à moins d'un demi-millimètre de mercure on ferme le robinet; puis l'ampoule est maintenue pendant plusieurs heures à température constante, en la plaçant dans la vapeur d'un liquide bouillant. On s'assurait que la pression d'équilibre était atteinte par des lectures concordantes faites pendant au moins 1 heure. Je rappellerai ici que Rose et Meyer se contentaient d'obtenir deux ou trois fois de suite la même tension pendant seulement 20 minutes successives et qu'en cas de désaccord dans les pressions correspondant à la même température ils prenaient une moyenne.

L'eau, le métaxylène, l'aniline, l'alcool benzylique, l'anéthol et l'eugénol m'ont permis de faire des mesures respectivement à 100°, 138°,5. 181°, 202°, 229 et 251°.

Voici exprimées en millimètres de mercure les pressions ainsi notées :

Températures	Pressions
100°	7
138°5	11
181°	61,2
202°	1[illegible]4,5
229°	424,2
251°	808,7

Toutes ces déterminations ont été obtenues en opérant par élévation de température, et vérifiées sur plusieurs échantillons.

La courbe des pressions en fonction des températures est d'une allure régulière et se relève rapidement à partir de 180°. Elle est tout d'abord inférieure à celle de Rose qu'elle coupe vers 198° puis lui est supérieure; elle est constamment au-dessus de celle de Meyer et s'en rapproche beaucoup à partir de 180°.

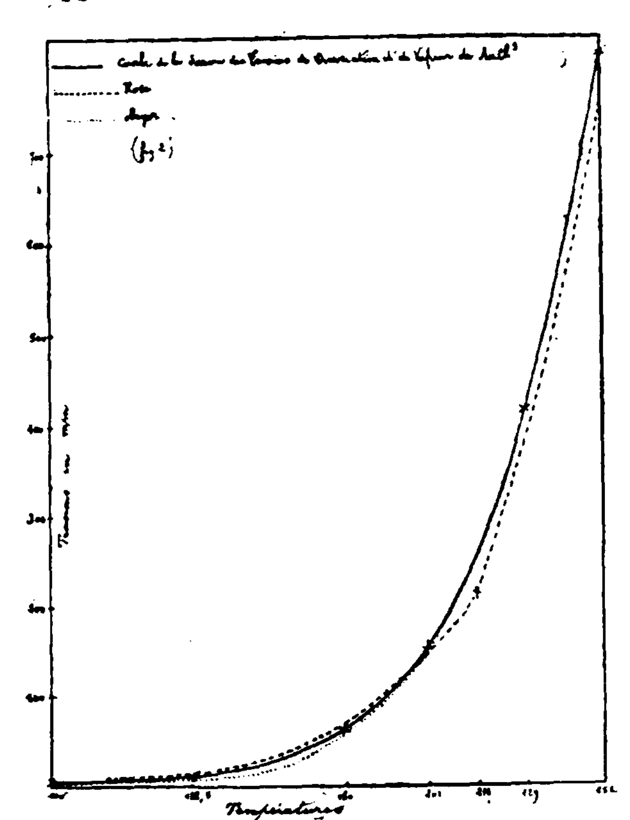


Fig. 2. — Courbe de la somme des tensions de dissociation et de vapeur de $AuCl^3$.

Je dois noter que le changement d'état physique du trichlorure, n'a pas paru influencer le tracé de la courbe; en effet à 229° j'ai remarqué un commencement de fusion qui était très net à 250°.

II. — *La dissociation du trichlorure d'or est-elle un phénomène réversible?*

Si à chacune des températures indiquées correspondait une valeur fixe de la pression et toujours la même, il n'en n'était plus ainsi quand on laissait l'appareil revenir à la température ordinaire, soit 15°. Il ne semble pas alors que le système formé par le trichlorure, le monochlorure et le chlore se conforme à la réaction qu'indique la deuxième flèche de l'équation; il ne paraît pas y avoir réversibilité, car la pression ne reprend pas la valeur qu'elle avait avant l'expérience à la température ordinaire.

Une certaine pression gazeuse se maintient en effet dans l'appareil ; elle est assez importante et peut atteindre de 48 à 70 0/0 de la pression que l'on vient de déterminer.

Voici le tableau de ces tensions résiduelles exprimées en mm. de mercure :

3 et 4 mm.	après	avoir chauffé à	....	100°
8 et 9	—	—	....	138,5
39 et 49	—	—	....	181
87 et 99	—	—	....	202
220, 253 et 260	—	—	....	229
520 et 534	—	—	....	251

Pour préciser, prenons, par exemple, le cas où l'on a opéré à 229°, c'est après trois chauffages successifs, suivis de trois retours à 15°, le vide n'ayant pas été rétabli dans l'appareil après chacun d'eux, que j'ai noté les trois nombres croissants de 220mm,253 et 260 mm. alors qu'à chaque fois s'était affirmée la même pression de 424mm,2 quand l'ampoule était à nouveau entourée de vapeur d'anéthol à 229°.

Cette constance de la tension de dissociation élimine d'elle-même l'influence d'une réaction secondaire pouvant dégager du gaz ; cependant comme l'attaque du mercure du manomètre se manifeste par l'apparition d'une poudre blanche à sa surface, j'ai voulu vérifier que cette réaction est bien sans importance : j'ai remplacé alors dans un appareil identique, l'ampoule à trichlorure par un gros ballon rempli de chlore que j'ai chauffé plusieurs fois de façon à provoquer des dénivellations importantes du mercure qui en favorisent l'attaque. Malgré cela, une fois le système revenu à la température ordinaire. la pression reprenait sa valeur primitive. Ainsi la tension résiduelle devait provenir uniquement du chlore qui, après avoir été mis en liberté sous l'influence de la chaleur, ne s'était pas recombiné avec le monochlorure pendant le refroidissement. C'est ce qui a été vérifié en mettant l'appareil à dissociation en relation avec la colonne à potasse qui, absorbant tout le chlore, rétablit le vide.

Pour essayer d'expliquer cette sorte de faux équilibre s'établissant entre le chlore et le chlorure aureux deux hypothèses se présentent à l'esprit :

1° Il se peut que sous l'influence de la chaleur, se produise un changement d'état dans la molécule du monochlorure d'or, lui permettant de subsister en présence du chlore dont il vient de se séparer. La quantité de la nouvelle forme de monochlorure augmentant après chaque chauffe correspondrait à l'accroissement de la tension résiduelle ;

2° D'un autre côté je rappellerai que Meyer, étudiant la dissociation du chlorure aureux avait introduit dans son appareil du chlore dont l'action était lente, et il ajoutait : « Ces expériences n'ont pu servir à faire des mesures à cause de l'imperméabilité du chlorure. »

Dans cet ordre d'idées je dois signaler le fait suivant : La masse solide restant dans l'ampoule après une série de déterminations

présente l'aspect des cristaux rouges de chlorure aurique. Dès qu'on ajoute de l'eau distillée, ils entrent immédiatement en solution, mais on s'aperçoit qu'ils formaient seulement une sorte d'enveloppe autour du monochlorure qui apparaît aussitôt blanc verdâtre et insoluble, puis noircit en se décomposant au contact de l'eau. Faut-il penser alors que les cristaux de $AuCl^3$ formaient un enduit imperméable au chlore?

Cette imperméabilité serait grande, car après abandon des appareils pendant 6 semaines à la température ordinaire, la tension résiduelle était restée stationnaire. Elle n'avait baissé que de quelques millimètres en maintenant l'ampoule à — 72° pendant deux heures environ.

Enfin cette anomalie constatée dans l'impossibilité de retrouver la pression initiale quand on opère par abaissement de température, est-elle due à une transformation moléculaire ou à une imperméabilité? C'est là une question que je me propose d'étudier dans la suite.

III. — *Détermination de la tension de vapeur et de la tension de dissociation.*

Puisqu'on atteint une pression d'équilibre, toujours la même en opérant par températures croissantes. il reste maintenant dans la pression totale mesurée à fixer l'importance de la tension de vapeur du chlorure aurique.

Dans ce but Rose avait cherché à connaître la composition de l'atmosphère gazeuse surmontant le trichlorure dans la partie chaude du tube à dissociation : pour cela il la mettait momentanément en communication avec un petit ballon partiellement vide d'air; les gaz y pénétraient, le chlorure volatisé s'y condensait et il en calculait la pression de vapeur d'après le poids d'or recueilli. Il ne fit que deux déterminations à 251° et déduisit les pressions aux autres températures à l'aide de formules! Or, son ballon étant à la température du laboratoire fonctionnait comme un réfrigérant et il s'y condensait d'autant plus de trichlorure que la durée de l'expérience (non précisée) était plus longue. Les nombres ainsi obtenus devaient donc être trop élevés.

A mon tour j'ai essayé de déterminer la tension de vapeur de $AuCl^3$ en opérant de la façon suivante :

Des cristaux de trichlorure sont placés dans une enceinte également chauffée en tous ses points, et où le vide a été fait aussi soigneusement que lors des opérations de dissociation, afin d'obtenir des résultats comparables; on réalise ainsi en plus grand l'atmosphère qui surmontait le trichlorure et dont Rose prélevait un échantillon plus ou moins homogène. L'enceinte est constituée par un tube de verre inégalement divisé en deux parties par un étranglement; la plus petite de 8 à 10 cc. de capacité servira de réservoir aux cristaux, la deuxième mesurant de 25 à 40 cc. recevra les vapeurs et le gaz.

Après 12 heures de chauffage ininterrompu à la même température, on laisse refroidir et la vapeur de trichlorure se condense

sur les parois du tube en fins cristaux orangés qui parfois se groupent pour dessiner des feuilles de fougères. Il est arrivé dans certaines expériences que le dépôt ne s'était effectué que sur une portion de la deuxième partie de l'enceinte, portion naturellement contiguë au réservoir de cristaux. On a constaté aussi dans des expériences préliminaires que la surface ainsi recouverte par le dépôt augmentait avec la durée de chauffe.

La vapeur de trichlorure en effet ne se répandait pas dans tout le tube comme le chlore; pour chaque détermination après avoir recueilli et pesé les cristaux sublimés, il a fallu mesurer le volume qu'ils occupèrent à l'état de vapeur. d'après la hauteur du dépôt dans le tube. Il a été trouvé ainsi que :

				cc
A 181°, 3 mgr. de trichlorure avaient occupé			......	28,6
A 251°, 9^{mgr},25	—	—	....	40,3
A 326°, 10 mgr.	—	—	....	18,4

Un calcul simple donne alors les pressions de vapeur correspondantes :

Températures	Pressions
181°	9,7
251°	24,6
326°	67

(Je rappellerai ici que Rose avait trouvé un nombre beaucoup plus élevé; 178 mm. à 251°.)

La courbe ci-dessous traduit graphiquement ces résultats expérimentaux.

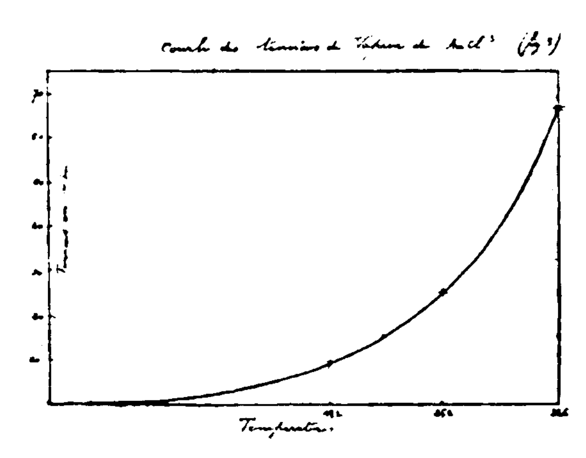


Fig. 3. — Courbe des tensions de vapeur de $AuCl^3$.

Ainsi les nombres obtenus donnent une courbe d'allure régulière qui permet de fixer par interpolation pour les températures précédemment étudiées quelles sont les véritables valeurs de la tension de dissociation : Elles s'établissent ainsi :

Températures	Pressions
100°	5,8
138°5	7,5
181°	51,5
202°	142
229°	105,6
251°	784,1

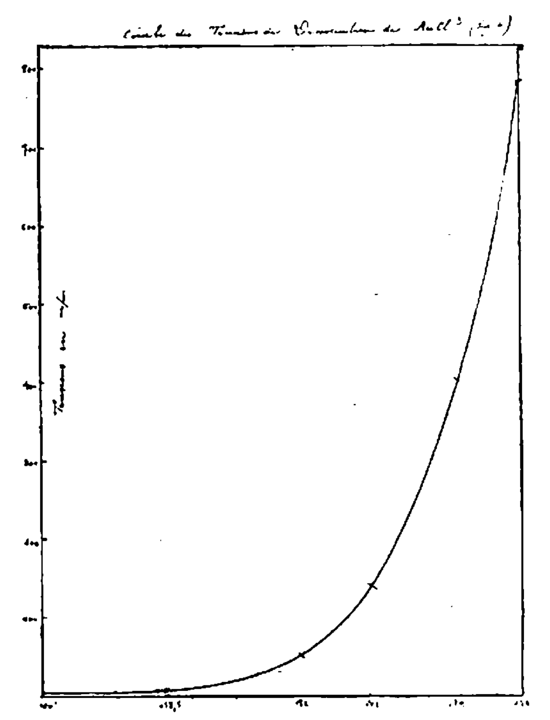


Fig. 4. — Courbe des tensions de dissociation de $AuCl^3$.

On peut alors tracer la courbe des tensions de dissociation du chlorure aurique en fonction de la température.

IV. — *Examen des résultats.*

Nous avons vu qu'en opérant par températures croissantes, on obtient toujours pour la même température, la même tension de dissociation, le système « $AuCl^3$-$AuCl$-Cl^2 » se comporte alors comme un système monovariant. La formule de Clapeyron intégrée :

$$Q = \frac{1,98}{1000} \frac{TT'}{T - T'} \mathrm{Log} \frac{p}{p'}$$

est donc applicable aux résultats obtenus pour en déduire la chaleur de formation du trichlorure à partir du monochlorure et du chlore.

Voici exprimées en grandes calories ces chaleurs de formation pour les différents intervalles de températures :

Températures	Chaleurs
138°5 à 181°	16,3
138°5 à 202°	18
181° à 202°	20,6
181° à 229°	19,4
202° à 229°	18,4
202° à 251°	17,2
229° à 251°	15,6

Ces nombres passent par un maximum pour décroître ensuite à mesure que la température croît.

Bien que ces variations soient peu importantes, elles suffisent pour montrer que la formule de Clapeyron avec seulement deux déterminations ne permettrait pas de tracer une courbe rigoureuse de la tension de dissociation au delà des températures d'expériences.

Les valeurs de la chaleur de formation ne présentent pas d'aussi grandes différences que dans le cas du carbonate de chaux, mais on ne trouve pas pour les différents intervalles de températures considérés des nombres aussi voisins les uns des autres que ceux fournis à M. Bonnefoi (1) par l'étude des combinaisons ammoniacales des sels haloïdes du lithium.

Cependant la formule de Clapeyron va nous permettre de déterminer la température normale de dissociation.

Avec $15^{cal},6$ comme chaleur de formation moléculaire calculée pour l'intervalle de 229° à 251° on trouve pour la pression de dissociation de 760 mm. une température d'équilibre de 522° absolue soit 249° centigr. ; ces coordonnées correspondent parfaitement avec le tracé de notre courbe.

$$\text{Formons le rapport } \frac{Q}{T} \text{ il vient : } \frac{15,6}{522} = 0,0298$$

nombre voisin de 0,032 qui fut adopté comme moyenne par M. Matignon (2) quand pour une pression de dissociation de 760 mm. les températures correspondantes oscillent entre 558° et 758° absolus.

Nous avons vu que les nombres fournis par Rose et Meyer sont la somme de deux tensions, dès lors nous ne pouvons leur appliquer la formule de Clapeyron pour établir des comparaisons.

Cependant M. Matignon qui avait étudié la courbe de Meyer en la considérant comme la traduction de la seule tension de dissociation avait trouvé 525° absolus.

En résumé on voit que si la dissociation du chlorure aurique en chlorure aureux et chlore ne paraît pas réversible, on peut cepen-

(1) BONNEFOI, *Thèse de Doctorat*, Montpellier 1901.
(2) MATIGNON, *Ann. Chim. Phys.*, n° 14, 1908, p. 5.

dant établir nettement les courbes de tension de dissociation et de tension de vapeur en opérant par températures croissantes.

La formule de Clapeyron bien que ne permettant pas d'étendre avec certitude le tracé de la courbe par extrapolation peut servir à préciser certaines températures ou pressions par interpolation.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Poitiers.)

N° 47. — Recherches sur les composés organomagnésiens. Sur la réaction entre le magnéalum et les halogénures d'acides; par M. D. V. TISTCHENKO.

(4.3.1925.)

Plus d'un quart de siècle s'est passé depuis le moment où Ph. Barbier a exécuté sa synthèse du diméthylhepténol, devenue célèbre. Cette possibilité de remplacer avantageusement le zinc par le magnésium dans la synthèse de Zaytzeff se transforma entre les mains de V. Grignard en une série de conquêtes de la chimie organique synthétique. Il semble que Grignard, Blaise, Moureu, Houben, Tchelintzeff, v. Baeyer et autres investigateurs ont étudié à fond les composés organomagnésiens et que maintenant il n'y reste rien à faire. Mais cette supposition ne saurait être vraie, ce qui est facile à démontrer. Tous les efforts des investigateurs se sont portés jusqu'ici principalement sur les dérivés halogénés des hydrocarbures saturés ou aromatiques. Après la découverte de Grignard qui a démontré que l'iodure d'allyle ne réagit point d'une manière normale sur le magnésium, il était entendu que la double liaison dans la molécule du dérivé halogéné influe sur sa réaction avec le magnésium jusqu'à la rendre impossible. Ce n'est qu'en 1908, que Javorsky (*) prépara les divers alcools tertiaires monoallylés en soumettant le magnésium à l'action simultanée de l'halogénure d'allyle et d'une cétone quelconque. Tout récemment V. Krestinsky (**) a constaté que le bromure d'isocrotyle peut fournir, bien qu'en partie seulement, le magnésien normal. Après ces recherches la supposition, que les dérivés halogénés non saturés sont incapables de fournir les composés organomagnésiens normaux, devint insoutenable.

Dans toute la littérature chimique on ne peut rien trouver quant à l'action des halogénures d'acides sur le magnésium à part une petite note de Staudinger (***), tandis que la réaction entre ces halogénures et les composés organomagnésiens était suffisamment éclaircie déjà par les recherches de Grignard. Dans cette note Staudinger parle de la possibilité théorique de la préparation des aldéhydes en partant des halogénures d'acylmagnésiums R-CO-Mg-X, en les décomposant par l'eau. Il constate l'impossi-

(*) *Journ. Soc. Phys. Chim. russe*, t. 40, 782.
(**) *Journ. Soc. Phys. Chim. russe*, t. 52, p. 63.
(***) *D. ch. G.*, t. 41, p. 2217.

lité de les préparer en partant des chlorures d'acides, tandis qu'il parvint à préparer le composé magnésien du chlorure du benzanilide-imide $\left[C^6H^5\text{-}C\lessgtr^{N\text{-}C^6H^5}_{Mg\text{-}Cl}\right]$, qui lui fournit après l'hydrolyse l'aldéhyde benzoïque avec un rendement de 40 0/0. La réaction n'était possible que lorsqu'on employait l'acétate d'éthyle comme dissolvant.

Toutefois, il faut noter que l'action d'autres métaux sur les chlorures d'acides a été étudiée à maintes reprises. Déjà Gerhardt (1) pensait à préparer « le radical oxygéné à l'état libre » par l'action du zinc sur le chlorure d'acétyle, ce qui ne lui fournit que des résines.

Briegel (2) fut plus heureux et obtint le « dibenzoyle ». Freund (3) et Brühl (4) pensèrent avoir préparé le diisobutyryle et le diisovaléryle en traitant les solutions éthérées des chlorures d'acides correspondantes par le fil de sodium. Déjà V. Meyer (5) mit en doute la fonction dicétonique de ces composés, puisqu'ils ne fournissent pas les oximes correspondantes et ne possèdent pas la couleur jaune intensive des vraies α-dicétones. Ce soupçon fut vérifié par Klinger et ses collaborateurs (6). Ils ont reconnu dans ces prétendues α-dicétones les éthers-sels des acétylèneglycols disubstitués, ce qui fut complètement prouvé plus tard par Klinger et Basse (7). La réaction entre le chlorure d'acide et le sodium ne nous fournit que les éthers-sels des acétylèneglycols disubstitués d'une constitution générale $\begin{array}{c}R\text{-}C\text{-}O\text{-}CO\text{-}R\\ \|\\ R\text{-}C\text{-}O\text{-}CO\text{-}R\end{array}$, provenant de la condensation de quatre radicaux acyles. Quant au mécanisme de cette réaction, Klinger et Basse (8) pensent que l'hydrogène, naissant de l'action du sodium sur les traces d'humidité et d'acide chlorhydrique, enlève le chlore au chlorure de l'acide, les radicaux, mis en liberté, se combinent en donnant l'éther-sel de l'acétylèneglycol, ce qui peut être exprimé par les équations suivantes :

$$4\,HCl + 4\,Na = 4\,NaCl + 2\,H^2$$

$$2\,H^2 + 4\,R\text{-}CO\text{-}Cl = \begin{array}{c}R\text{-}C\text{-}O\text{-}CO\text{-}R\\ \|\\ R\text{-}C\text{-}O\text{-}CO\text{-}R\end{array} + 4\,HCl, \text{ etc.}$$

Une petite quantité de l'hydrogène disponible pourrait peu à peu effectuer la transformation de toute la masse du chlorure d'acide. Cette explication paraît être bien peu probable et peu prouvée par les faits. Si on admet que chaque atome d'hydrogène naissant

(1) Bibliographie chez Brühl, *D. ch. G.*, *t.* **12**, p. 318.
(2) *Ann. Chem. und. Pharm.*, t. **32**, p. 137.
(3) *Ann. Chem. und. Pharm.*, t. **118**, p. 33.
(4) *Loc. cit.*
(5) *D. ch. G.*, t. **21**, p. 809.
(6) *D. ch. G.*, t. **24**, p. 1264 et suiv.
(7) *D. ch. G.*, t. **31**, p. 1219.
(8) *Ibid.*

arrache un atome d'halogène au chlorure d'acide et que les radicaux, mis en liberté, voyagent jusqu'à ce qu'ils se rencontrent au nombre de quatre, alors on risque de demander trop à la persévérance de ces radicaux ne voulant se lier ni par paires, ni avec l'hydrogène en donnant des aldéhydes. Ce ne sont que Bouveault et Locquin qui fournirent par leurs belles recherches sur l'action du sodium sur les éther-sels une explication aussi élégante qu'ingénieuse (1). Ils ont constaté que le produit de cette réaction est l'alcoolate de l'acétylèneglycol disubstitué. Cet alcoolate, traité par le chlorure d'acide, leur fournit l'éther-sel correspondant. Ces données leur permirent de formuler la réaction comme suit :

$$4Na + \begin{matrix} R-C=O \\ | \\ O \\ | \\ R_1 \end{matrix} + \begin{matrix} O=C-R \\ | \\ O \\ | \\ R_1 \end{matrix} = 2NaOR_1 + \begin{matrix} R-C=\!=C-R \\ | \quad\quad | \\ O \quad\quad O \\ | \quad\quad | \\ Na \quad\quad Na \end{matrix}$$

Rien ne nous empêche d'adopter la même explication pour le cas de la réaction entre le chlorure d'acide et le sodium. Dans ce cas l'alcoolate du glycol est immédiatement décomposé par le chlorure d'acide toujours en excès, puisqu'on introduit le sodium peu à peu, et donne l'éther-sel de l'acétylèneglycol disubstitué. Il nous faut bien retenir que la réaction de Brühl ne nous fournit que les éthers-sels des acétylèneglycols disubstitués, tandis que celle de Bouveault et Locquin les oxycétones libres.

S'il était possible de faire réagir le magnésium avec les halogénures d'acides et si cette réaction nous fournissait de vrais compoposée organomagnésiens (R-CO-Mg-X), ces composés seraient un puissant instrument de synthèse, puisqu'ils posséderaient déjà dans leur molécule un groupement acyle. En partant de ces conjectures je me mis au travail pour leur vérification.

Comme dit Staudinger (2), les chlorures d'acides ne réagissent point avec le magnésium, ce que je ne puis qu'approuver ; j'ai varié la concentration des chlorures dans les plus larges limites, employé tous les dissolvants possibles, le magnésium en tournures, en poussière, activé ou non. Jamais je ne pus constater un soupçon de réaction. Le chlorure d'acide restait toujours intact comme le magnésium. Je ne fus pas plus heureux en employant la méthode de Tchelintzeff.

Il était possible d'attendre le résultat positif en prenant d'autres halogénures d'acides, des bromures ou des iodures, puisque les dérivés bromés et iodés des hydrocarbures réagissent plus aisément avec le magnésium que les dérivés chlorés.

Ce résultat positif ne se fit pas attendre avec les bromures d'acides. Ces composés sont faciles à préparer et à manier et non moins stables que les chlorures correspondants, tandis que leur puissance réactionnelle est ordinairement supérieure à celles des chlorures (3). Au début de mes recherches je ne pus me procurer

(1) *Bull.* [3], t. **35**, p. 629.
(2) *Loc. cit.*
(3) Staudinger et Anthes, *D. ch. G.*, t. **46**, p. 1417.

que les acides acétique, isovalérianique et benzoïque. C'est pourquoi la plupart de mes expériences sont exécutées avec les bromures correspondants. Les appareils et les méthodes ne différaient en rien de ceux de la synthèse de Grignard.

Pour faire réagir tous les bromures d'acides, en commençant par celui d'acétyle jusqu'au bromure d'isovaléryle, avec le magnésium il ne faut employer aucun tour de main. Seules la siccité absolue de tous les ingrédients et des appareils et la juste dilution du bromure par l'éther sont d'importance. La vitesse de la réaction croît avec le poids moléculaire du bromure de manière que la réaction entre le bromure d'isovaléryle et le magnésium peut être menée à fin en quatre heures, tandis qu'avec le bromure d'acétyle elle demande non moins de dix heures, étant bien capricieuse et inattendue dans son cours. Comme nous le verrons plus tard, la concentration du bromure d'acétyle est de la plus haute importance pour la direction de la réaction. Les bromures de propionyle et des deux butyryles se comportent à peu près comme celui d'isovaléryle. S'ils sont versés peu à peu sur le magnésium recouvert de deux volumes de l'éther pour un volume du bromure, la réaction, presque toujours, commence aussitôt, accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable, et peut devenir tumultueuse, si on ne prend pas les mesures pour refroidir le matras. Après que tout le bromure est versé et la réaction terminée, on chauffe le matras encore une heure sur un bain quelconque, puis le laisse refroidir.

Le produit de la réaction, dans le cas des bromures d'acétyle, de propionyle et des deux butyryles, se divise en deux couches : la couche supérieure de l'éther presque incolore et limpide et la couche inférieure, visqueuse, jaune olivâtre, contenant tout le magnésium et le bromure d'acide transformés. La couche supérieure ne contient de matières volatiles, sinon l'éther, qui tient en solution un peu du composé organomagnésien. Dans le cas du bromure d'isovaléryle le produit de la réaction est tout à fait homogène, d'un jaune clair, souillé par les restes du magnésium. Il se dissout toujours plus de 80 0/0 d'un atome-gramme de magnésium pour une molécule-gramme du bromure d'acide, ordinairement il n'en reste que de 4 à 10 0/0. Dans le cas du bromure d'isovaléryle rigoureusement pur je pus quelquefois constater une dissolution du magnésium jusqu'à des traces insignifiantes. Bien souvent, dans les produits refroidis de la réaction, on peut observer la formation d'un dépôt cristallin, mélangé avec le magnésium indissous, du diéthérate du bromure du magnésium. Sa quantité relative ne dépasse ordinairement pas un huitième du magnésium employé. Les produits de la réaction peuvent être filtrés à l'aide d'un tube à brome bouché par un tampon d'amiante et relié à un matras préalablement séché et évacué. Alors ce sont des liquides visqueux et limpides d'un beau jaune clair. Le produit de la réaction retient l'éther très énergiquement et n'en peut être débarrassé qu'après un chauffage de trois heures dans le vide à 110°. Il représente alors une poudre jaune et légère, dont la composition correspond à peu près à la formule R-CO-Mg-Br. Cette poudre se dissout peu à peu dans l'éther à froid en donnant des solutions visqueuses, tandis que les magné-

siens normaux (R-Mg-X), une fois débarrassés de l'éther, ne s'y dissolvent plus.

Si les produits de la réaction entre les bromures d'acides et le magnésium étaient de vrais composés organomagnésiens (R-CO-Mg-Br), ils pourraient ouvrir de vastes possibilités pour la synthèse de toutes les classes des composés organiques et organo-minéraux, mais ces possibilités ne se réalisèrent que sur une échelle bien modeste. Néanmoins l'investigation ultérieure a donné quelques faits à l'appui de la constitution mentionnée ci-dessus.

Partie expérimentale.

Si on verse d'un seul coup une molécule-gramme de bromure d'acétyle, dilué de six volumes d'éther, sur un atome-gramme de magnésium, chauffe le matras jusqu'à l'ébullition de l'éther et agite énergiquement son contenu à l'aide d'une turbine, on ne remarque pas de changement pendant les premières heures. Peu à peu il se forme sur le magnésium un dépôt brun très visqueux et l'éther se colore en jaune pâle. Après quarante-huit heures de chauffage le bromure d'acétyle disparaît, le dépôt brun ne s'accroît plus. Si on décompose le produit de la réaction par l'eau, il se forme un dépôt d'oxybromure de magnésium, mélangé avec le magnésium indissous (plus de 35 0/0 de la quantité employée), et une couche éthérée jaune. Cette couche donne, étant distillée, outre l'éther, une fraction jaune verdâtre, qui distille à 70°-90° à la pression ordinaire. Cette fraction peut être divisée par fractionnement ultérieur en acétate d'éthyle, distillant à 73-76° et en une fraction, qui passe à 85-90°. Cette dernière est d'un beau jaune verdâtre de même que ses vapeurs, elle se combine avec le bisulfite de soude, est aisément soluble dans l'eau et cette solution donne aussitôt avec l'acétate de phénylhydrazine un précipité possédant les propriétés de l'osazone du diacétyle. Donc, la fraction 85-90° est du diacétyle. Outre l'acétate d'éthyle (dont on recueille environ 35 0/0 du rendement théorique) le diacétyle (25-30 0/0) et une quantité considérable de résines, on ne reçoit rien autre chose.

Tout à fait autrement procède la réaction entre le bromure d'acétyle et le magnésium, si on ne dilue le premier que d'un volume d'éther. Ordinairement, pendant les premières douze heures du chauffe et d'agitation, la réaction progresse peu à peu, l'éther reste incolore, il s'amasse un liquide olivâtre assez visqueux. Tout à coup la réaction devient tumultueuse, le réfrigérant ne suffit plus pour la condensation des vapeurs d'éther et si on ne refroidit pas le matras avec de la glace, son contenu est projeté. Dans cette période de la réaction il faut verser dans le matras encore un volume d'éther, sinon, la réaction ne peut être portée à fin. La réaction s'effectue bien plus régulièrement si on ajoute au magnésium, dès le commencement, quelques gouttes de mercure, elle se termine alors en huit heures environ. Après la réaction on chauffe et agite le contenu du matras encore une heure ou deux, puis le laisse refroidir et procède à son examen. Si on filtre le produit de la réaction à travers un tampon d'amiante, on ne recueille que de

5 à 10 0/0, bien rarement 15 0/0, du magnésium employé. Le liquide filtré est coloré en brun clair, réagit avec un grand dégagement de chaleur avec l'eau en donnant l'oxybromure du magnésium et une couche surnageante éthérée. Cette couche, après la dessiccation sur $CaCl^2$, peut être séparée en diverses fractions par distillation. La première fraction passe à 22-35°, et contient une petite quantité d'aldéhyde qui peut être reconnue par toutes les réactions caractéristiques; elle réduit la solution ammoniacale de l'oxyde d'argent, donne une coloration rouge violacée avec la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, réduit la solution du permanganate de potasse, où l'acide acétique fut signalé à l'aide de chlorure ferrique. Par fractionnements réitérés on sépare l'éther de l'acétate d'éthyle, dont la quantité s'approche de 80 0/0 du rendement théorique et qui fut reconnu par son point d'ébullition, sa densité, par la formation, après la saponification, de l'alcool éthylique et l'acide acétique, dont le sel d'argent fut analysé. Dans les fractions distillant à une température plus élevée on ne découvre que des traces de diacétyle (une légère coloration des dernières portions d'acétate d'éthyle, qui disparaît après l'addition de quelques gouttes de la solution du bisulfite), tandis qu'on peut en extraire un liquide d'une forte odeur irritante distillant à 102°-106°, donnant toutes les réactions aldéhydiques: l'aldéhyde crotonique. Cet aldéhyde fut analysé à l'état de sel d'argent de l'acide crotonique, qui en fut préparé par oxydation au moyen de l'oxyde d'argent. Trouvé : Ag 0/0, 56,11. Calculé pour $C^4H^5O^2Ag$ 0/0, 55,9. L'éther éthylique possède un poids spécifique normal et ne contient pas d'halogène (réaction Beilstein) donc le bromure d'éthyle n'est point présent. La formation de l'aldéhyde, de l'acétate d'éthyle et de l'aldéhyde crotonique ne peut être expliquée que d'une seule manière : le composé organo-magnésien CH^3-CO-Mg-Br, traité par l'eau nous donne l'aldéhyde acétique qui est instantanément condensé, sous l'action de l'oxybromure de magnésium ou du composé organo-magnésien lui-même, en acétate d'éthyle ou en aldol. Ce dernier se décompose à la distillation et fournit l'aldéhyde crotonique. Une telle supposition n'a rien d'invraisemblable. W. Tistchenko (1) a démontré que la formaldéhyde est aisément convertible en formiate de méthyle, si on la chauffe légèrement avec le méthylate de magnésium et que tous les aldéhydes donnent les éthers-sels correspondants sous l'influence des alcoolates d'aluminium. Puis Grignard et Dubien (2) ont trouvé que l'alcoolate de magnésium halogéné (R-O-Mg-X) est capable de condenser le butanal en aldol correspondant et en butyrate de butyle. On pourrait penser que l'acétate d'éthyle s'est formé par la réaction de Blaise (3) :

$$CH^3\text{-CO-Br} + (C^2H^5)^2O + [MgBr^2]$$
$$= CH^3\text{-CO-OC}^2H^5 + C^2H^5Br + [MgBr^2]$$

Mais en outre qu'on ne peut déceler les moindres traces de bro-

(1) *Journ. Soc. Phys. Chem. russe*, t. **38**, p. 390.
(2) *C. R.*, t. **177**, p. 299.
(3) *C. R.*, t. **140**, *p.* 662.

mure d'éthyle, ce mécanisme de la réaction rendrait tout à fait incompréhensible la presque complète dissolution du magnésium. Donc on peut admettre que le produit de la réaction entre le bromure d'acétyle et le magnésium est le composé organo-magnésien CH^3-CO-Mg-Br.

Comme je l'ai déjà dit, le bromure d'isovaléryle réagit tout à fait aisément avec le magnésium. S'il est bien purifié et si l'éther et le magnésium sont complètement secs, les premières gouttes de bromure versées dans l'éther, surnageant le magnésium, amorcent la réaction. Si on a l'imprudence de verser trop de bromure, elle devient tumultueuse. C'est pourquoi, la réaction une fois amorcée, il faut ajouter le bromure goutte à goutte, ayant soin de temps à autre de refroidir le matras. Le liquide homogène et jaunâtre fournit, étant décomposé par l'eau ou l'acide dilué, un mélange de plusieurs composés d'une couleur jaune clair. Les quantités relatives de ces composés dépendent du mode de la préparation du composé organomagnésien et de sa décomposition. Si on verse la solution éthérée du magnésien dans quatre volumes de l'acide chlorhydrique dilué, contenant deux fois plus d'acide qu'il n'en faut pour la décomposition du magnésien et agités bien énergiquement, on obtient alors, par le fractionnement de la couche éthérée, préalablement bien desséchée par $CaCl^2$, les trois fractions principales :

	Rendement théorique
1) 90–95° jusqu'à........................	27 0/0
2) 187–191° (85-87° à 18mm de mercure).....	40
3) 140–142° à 16 mm. de mercure..........	15
4) 170–172° à 13 mm. de mercure..........	7

La première fraction donne toutes les réactions de la fonction aldéhyde et possède l'odeur caractéristique de l'isovaléral. Elle réduit le permanganate de potasse et l'acide qui en résulte est l'acide isovalérique, ce qui fut prouvé par l'analyse de son sel d'argent. Tout cela identifie la première fraction avec l'isovaléraldéhyde, qui distille à 93°.

La deuxième fraction est un liquide jaune clair d'une odeur forte et non désagréable provoquant la toux. Elle distille à 187-191 à la pression ordinaire et 85-07° à 10 mm. de mercure et possède le poids spécifique D^{20}_{20}=0,848. Ces chiffres concordent très bien avec les données de Kohn (1) et de Borodine (2) pour l'α-isopropyle-β-isobutylacroléine, l'acroléine provenant de la condensation de l'isovaléral, dont la formule est $C^{10}H^{18}O$ et le poids moléculaire 154. Le poids moléculaire de la deuxième fraction fut déterminé par l'abaissement du point de congélation de sa solution benzénique et trouvé 156. Cette fraction est extrêmement oxydable. Placée dans un eudiomètre contenant de l'oxygène, elle l'absorbe avec une grande vitesse. C'est pourquoi je ne pus obtenir des chiffres exacts pour le carbone et l'hydrogène. Les chiffres variaient vers 11 0/0

(1) *Mon. f. Ch.*, t. **17**, p. 126.
(2) *D. ch. G.*, t. **5**. p. 481.

pour l'hydrogène et vers 73-76 0/0 pour le carbone selon le mode de purification de la substance (distillation dans un courant de gaz carbonique, etc.), tandis qu'on calcule pour $C^{10}H^{18}O$ 11,68 0/0 d'hydrogène et 77,92 0/0 de carbone. La substance avait toujours une réaction acide. Kohn (1) éprouva les mêmes difficultés pendant l'analyse de l'α-isopropyl-β-isobutylacroléine.

L'oxydation de la deuxième fraction par le permanganate de potasse me fournit un mélange d'acides, distillant à 165-175°, qui pourrait être constitué par l'acide isovalérique (p. d'ébul. 175°) et l'acide isobutyrylformique (p. d'ébul. 167°). Comme ce dernier est aisément soluble dans l'eau, j'ai épuisé le mélange d'acides par des petites quantités de ce véhicule. La solution aqueuse donna aussitôt avec le sulfate de phénylhydrazine un précipité jaune soufre de l'hydrazone. Cette dernière, deux fois cristallisée dans de l'alcool dilué, fondit à 128°. Brunner (2) donne 129° comme point de fusion de la phénylhydrazone de l'acide isobutyrylformique.

Le reste de l'acide, insoluble dans l'eau, fut neutralisé par la soude et la solution aqueuse précipitée par des petites quantités de nitrate d'argent. Les dernières fractions furent analysées. Trouvé : Ag 0/0, 51,60. Calculé pour $C^5H^9O^2Ag$ 0/0 51,68. La formation de ces deux acides prouve bien que la deuxième fraction est l'α-isopropyle-β-isobutylacroléine.

La première et la deuxième fraction font ensemble presque 70 0/0 du R[t] théorique. Cela prouve que le produit de la réaction entre le bromure d'isovaléryle et le magnésium est un magnésien normal et peut être représenté par la formule $(CH^3)^2CH-CH^2-CO-Mg-Br$.

La troisième fraction est l'isovalérate d'isovaléroïne et la quatrième le diisovalérate du diisobubutylacétylèneglycol. Ils seront décrits plus tard, puisqu'ils sont identiques avec des produits secondaires de la réaction entre le bromure d'isovalérylmagnésium et le bromure d'isovaléryle.

Le bromure d'isobutyryle réagit avec le magnésium à peu près comme celui d'isovaléryle. Le produit de la réaction se divise en deux couches, la couche supérieure de l'éther incolore et l'inférieure brune jaunâtre. Il reste toujours de 10 0/0 à 15 0/0 du magnésium indissous. Après la décomposition par l'eau acidulée, la couche surnageante est bien desséchée par $CaCl^2$ fondu et débarrassée de l'éther par distillation sur le bain-marie. L'éther, traité par le bisulfite de sodium, lui cède une certaine quantité d'isobutyraldéhyde, qui peut être isolé et identifié par les réactions qualitatives, son point d'ébullition et l'analyse de l'isobutyrate d'argent, provenant de l'oxydation de l'aldéhyde. La distillation des parties moins volatiles donne les fractions suivantes :

	Rendement théorique
1) 144-149°	4 0/0
2) 149-154°	30
3) 154-210°	15
4) 210-218°	30
5) 130-140° à 15 mm. de mercure	5

(1) *Loc. cit.*
(2) *Mon. f. Ch.*, t. 15, p. 763.

La deuxième fraction est un liquide jaune pâle d'uu poids spécifique $D_{0}^{18}=0,910$; son poids moléculaire fut trouvé, par l'abaissement du point de congélation de sa solution benzénique, égal à 144, calculé pour $C^{8}H^{14}O^{2}=142$, $C^{8}H^{16}O^{2}=144$. Ce liquide donne aisément, même à froid, une osazone, si on laisse digérer pendant quelques heures sa solution alcoolique avec la phénylhydrazine en léger excès. Cette osazone cristallise du benzène bouillant en paillettes incolores et fond à 139°,5-140°. Son analyse, d'après Dumas, donne des chiffres suivants : trouvé Az — 17,6 0/0 et 16,9 0/0, calculé pour $C^{20}H^{26}Az^{4}$ — 17,4 0/0. Donc cette hydrazone est vraiment une osazone. Il reste à définir si la deuxième fraction est une α-dicétone ou une oxycétone. Le diisobutyryle distille (1) à 144-145° et ne donne qu'avec difficulté une dioxime. En général Bouveault et Locquin (2) ont démontré que les cétones et les α-dicétones à chaîne ramifiée ne donnent des dérivés cétoniques qu'avec une grande difficulté. Nous verrons plus tard que le diisovaléryle se refuse énergiquement à donner une osazone, tandis que l'isovaléroïne la donne sans difficultés. C'est pourquoi il est plus raisonnable de tenir la deuxième fraction pour l'isobutyroïne. Cette oxycétone distille à 154-155°, ce qui concorde bien avec le point d'ébullition de la deuxième fraction (149-154°). Les chiffres de l'analyse sont de même mieux correspondantes avec celles de l'oxycétone : trouvé C 0/0, 66,9; H 0/0, 10,5. — Calculé pour $C^{8}H^{16}O^{2}$. C 0/0,66,7; H 0/0, 11,1, pour $C^{8}H^{14}O^{2}$. C 0/0, 67,6; H 0/0,9, 8. Il est bien probable que la deuxième fraction est souillée par une petite quantité de diisobutyryle.

Comme la troisième fraction ne possédait pas un point d'ébullition constant, elle fut négligée.

La quatrième fraction distille à 210-218° (91-94° à 12 mm.), est presque incolore et possède un poids spécifique $D_{0}^{18}=0,911$. Son poids moléculaire fut trouvé égal à 218, calculé pour $C^{12}H^{22}O^{3}$ (l'isobutyrate d'isobutyroïne) — 213. Son indice de saponification (mgr. de potasse pour 1 gr. d'éther-sel) concorde avec celui de l'isobutyrate d'isobutyroïne : trouvé 257, calculé 262. Les chiffres de l'analyse nous conduisent à la même formule. — Trouvé : C 0/0, 67,3; H 0/0, 10,6. — Calculé pour $C^{12}H^{22}O^{3}$: C 0/0, 67,3; H 0/0, 10,3.

La cinquième fraction distille à 130-140° à 15 mm. de mercure. Les données suivantes prouvent que c'est le diisobutyrate du diisopropylacétylèneglycol : poids moléculaire trouvé 283, calculé pour $C^{16}H^{28}O^{3}=284$, index de saponification trouvé 384, calculé 394, l'acide, provenant de la saponification est l'acide isobutyrique. — Trouvé : Ag 0/0, 55,2. — Calculé pour $C^{4}H^{7}O^{2}$: Ag 0/0, 55,29.

De l'examen des composés, provenant de la décomposition par l'eau du produit de la réaction entre le bromure d'isobutyryle et le magnésium, on peut tirer quelques preuves de la constitution organomagnésienne de ce produit. En vérité, outre qu'on obtient toujours de petites quantités d'isobutyraldéhyde, l'isobutyroïne et son éther-sel représentent plus de 60 0/0 du rendement théorique.

(1) Bouveault et Locquin, *Bull.* (3), t. 35, p. 653.
(2) *Loc. cit.*

Si le mécanisme de cette réaction était analogue à celui de la réaction de Brühl, la formation d'une si petite quantité de l'éther-sel de l'acétylèneglycol disubstitué serait incompréhensible. On peut expliquer le mécanisme de la réaction de la manière suivante :

$$\begin{array}{c}CH^3\\CH^3\end{array}\!\!>CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}(-MgBr)\quad \overset{O}{\overset{\|}{C}}(-MgBr)-CH<\!\!\begin{array}{c}CH^3\\CH^3\end{array} = \begin{array}{c}CH^3\\CH^3\end{array}\!\!>CH-\overset{O-MgBr}{C}(-MgBr)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH<\!\!\begin{array}{c}CH^3\\CH^3\end{array} \rightarrow$$

$$+ 2H^2O = 2Mg(OH)Br + \begin{array}{c}CH^3\\CH^3\end{array}\!\!>CH-CHOH-CO-CH<\!\!\begin{array}{c}CH^3\\CH^3\end{array}$$

L'éther-sel de l'isobutyroïne peut résulter de la réaction entre l'alcoolate de l'isobutyroïne et le bromure d'isobutyryle. Une telle condensation des deux molécules du magnésien n'a rien d'improbable. Mlle Jegoroff (1) a décrit la formation d'une α-oxycétone, résultant de la réaction entre le chlorure de butylmagnésium tertiaire et l'oxyde de carbone. Elle accepte l'existence des produits intermédiaires :

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Mg-Cl \quad \text{et} \quad R-\overset{MgCl}{\underset{O-MgCl}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$$

La réaction entre le bromure de benzoyle et le magnésium en présence de l'éther commence aussitôt, mais cesse bien vite; le magnésium s'enveloppe d'un précipité brun très visqueux. Si on emploie comme dissolvant le mélange d'éther avec le benzène, il se dissout plus de magnésium, mais la décomposition du produit de la réaction par l'eau ne fournit que l'acide benzoïque et des résines.

J'avais à ma disposition trop peu d'acide propionique pour pouvoir étudier quantitativement la réaction entre son bromure et le magnésium.

Si on soumet les magnésiens nouveaux à l'action des diverses classes des corps, on constate, avec étonnement, qu'à de rares exceptions près la réaction ne s'effectue pas. On obtient, après la décomposition par l'eau, les produits déjà décrits et le composé employé intact ou les produits de sa saponification. Quelquefois la présence d'un autre corps influe sur la décomposition du magnésien par l'eau; si on ajoute 1 gr. mol. de chlorure d'acétyle au bromure d'acétylmagnésium, on recueille, après la décomposition par l'eau, plus de 20 0/0 du rendement théorique d'aldéhyde crotonique, tandis que la décomposition du magnésien seul ne nous donne jamais plus de 10 0/0. Le même magnésien, en présence du sulfate

(1) *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, t. 46, p. 1322.

de méthyle, étant décomposé par l'eau, donne plus de 10 0/0 du rendement théorique, en acétaldéhyde, qui peut être isolé à l'état de dérivé ammoniacal. Tels hydrocarbures halogénés comme le chlorure de benzyle, l'iodure d'éthyle, les bromures d'amyle et de benzène ne réagissent point ni à froid, ni à la température de l'ébullition de l'éther avec les bromures d'acétylmagnésium et d'isovalérylmagnésium. Il en est de même avec le formiate d'éthyle, l'oxalate d'éthyle, la tolunitrile, le dioxyde de carbone. Si on laisse réagir sur les bromures d'acylmagnésium une cétone, la benzaldéhyde, l'anhydride acétique, le sulfate de méthyle, on observe que chaque goutte produit un précipité blanc verdâtre avec un grand dégagement de chaleur et à la fin de la réaction tout le contenu du matras se prend en une masse. Si on la décompose par l'eau, on recueille la cétone ou l'aldéhyde intact ou les produits de la décomposition de l'anhydride acétique et du sulfate de méthyle par l'eau, de même que les produits de la décomposition du magnésien par l'eau déjà décrits.

Si on ajoute, peu à pen, 1 mol-gr. du bromure d'isovaléryle au bromure d'isovalérylmagnésium en solution éthérée, l'éther entre en ébullition. De quatre à six heures après le refroidissement le bromure d'isovaléryle disparaît et si on verse de l'eau dans le matras en le refroidissant par la glace, il se dépose un magma cristallin du bromure de magnésium hydraté. La couche éthérée est jaune verdâtre. Etant distillée après la dessiccation au $CaCl^2$ elle donne, outre l'éther d'un poids spécifique élevé (0,77-0,81) les fractions suivantes :

	Rendement théorique
1) 134–135° à la pression ordinaire	22 0/0
2) 174–175° à la press. ord. (77°,5-78 à 14^{mm} de mercure)..	42
3) 133–135° à 10 mm. de mercure.	12
4) 170–173° à 18 mm. de mercure	8

L'éther, comme il est déjà dit, possède un poids spécifique élevé et donne la réaction de Beilstein sur l'halogène, même après des lavages répétés à la soude. Etant traité par l'acide chlorhydrique concentré, il s'y dissout en même temps qu'il se forme une couche d'un liquide plus dense que l'acide. Ce liquide lavé à l'eau et desséché au $CaCl^2$, distille à 37-39°, possède l'odeur caractéristique du bromure d'éthyle et son poids spécifique. Sa quantité correspond à celle de la première fraction qui n'est rien autre chose que l'isovalérate d'éthyle. Le poids spécifique de cette fraction D^{20}_{4}= 0,868, elle se dissout aisément dans une solution chaude de soude diluée, son indice de saponification (trouvé 441) correspond à celui, calculé de la formule $C^7H^{14}O^2$ (431), de même que le poids moléculaire (trouvé 124 et 127, calculé 130). Etant saponifiée elle donne l'alcool éthylique et l'acide isovalérique, distillant à 174-175°.

La deuxième fraction est un liquide d'une belle couleur jaune verdâtre, possédant le poids spécifique $D^{20}_{4} = 0,931$. Tous les chiffres prouvent que c'est une α-dicétone, le diisovaléryle. — Poids moléculaire trouvé : 178; calculé pour $C^{10}H^{18}O^2$: 170. — Trouvé C 0/0, 70,62; H 0/0, 10,56. — Calculé : C 0/0, 10,58 et H 0/0, 10,58. Cette

fraction donne une phénylhydrazone si on la chauffe avec la phénylhydrazine pendant douze heures jusqu'au point d'ébullition du mélange. Cette phénylhydrazone se dépose du benzène bouillant en fines aiguilles blanches, fondant à 78°, contenant 10,27 0/0 d'azote (d'après Kjeldahl), la monophénylhydrazone du diisovaléryle $C^{16}H^{21}ON^2$ en contient 10,76 0/0. Le poids spécifique élevé et le point d'ébullition de la deuxième fraction sont tout à fait différents des chiffres correspondants pour l'isovaléroïne (D_4^{18} = 0,901. Klinger et Basse (1); 80-100° à 13 mm., Klinger et Basse; 94-97° à 10 mm., chiffres de l'auteur. Quant à l'impossibilité d'obtenir une osazone, cette particularité est plutôt caractéristique pour les α-dicétones à chaîne ramifiée (2). Comme je l'ai déjà dit, le rendement en diisovaléryle peut même dépasser 42 0/0.

Les deux dernières fractions sont tout à fait identiques aux fractions correspondantes de la décomposition du bromure d'isovalérylmagnésium par l'eau. La troisième fraction distille à 133-135° à 10 mm. de mercure, son poids spécifique D_4^{20} = 0,913, son poids moléculaire trouvé : 251. — Calculé pour $C^{15}H^{28}O^3$: 256. — Trouvé : C 0/0, 70,60; H 0/0, 11,07. — Calculé 0/0, 70,3; H 0/0, 10,9. Étant saponifiée cette fraction donne l'acide isovalérique (trouvé : Ag 0/0, 51,85, calculé pour $C^5H^9O^2$: Ag 0/0, 51,67) et l'isovaléroïne, un liquide jaune pâle, distillant à 93-97° à 10 mm. de mercure, d'un poids spécifique D_{20}^{20} = 0,889. Ce liquide, digéré avec une solution alcoolique de phénylhydrazine en léger excès, donne intégralement l'osazone correspondante. L'osazone se dépose en fines lamelles blanches, du benzène bouillant, fond à 163° (Klinger (3) indique le même point de fusion) et contient 16,6 0/0 d'azote. L'osazone de l'isovaléroïne en contient 16,0 0/0. Donc, la troisième fraction est l'isovalérate d'isovaléroïne.

La fraction 170-173° à 18 mm. de mercure, étant saponifiée, donne l'acide isovalérique et l'isovaléroïne en quantités égales. Son poids moléculaire trouvé : 336, calculé pour $C^{20}H^{36}O^4$: 340. D'où il suit que c'est le diisovalérate du diisobutylacétylèneglycol.

Les rendements mentionnés ci-dessus sont très variables et on n'obtient les 40 0/0 de l'α-dicétone si l'on ne prend quelques précautions pendant la préparation du magnésien. Le bromure d'isovaléryle doit être tout à fait pur, l'éther, le matras et le magnésium complètement secs. Il faut bien veiller à la réaction entre le bromure et le magnésium en agitant à l'aide d'une turbine le contenu du matras et n'ajouter le bromure que goutte à goutte, afin qu'il ne soit jamais en excès. Une fois tout le bromure versé et la réaction terminée, ce qu'on reconnait au refroidissement du matras, on peut commencer à ajouter la deuxième molécule-gramme du bromure. Puisque la formation des éthers-sels de l'isovaléroïne provient de la condensation des deux molécules du bromure d'isovalérylmagnésium (voyez ci-dessus le cas du bromure d'isobutyrylmagnésium) il faut éviter tout ce qui pourrait favoriser cette condensation,

(1) *Loc. cit.*
(2) Bouveault et Locquin, *loc. cit.*
(3) *Loc. cit.*

c'est-à-dire un long chauffage du magnésien, les délais entre la préparation du magnésien et l'addition de la deuxième molécule-gramme du bromure, etc. Si on néglige ces précautions le rendement en dicétone peut baisser très considérablement et celui en éther-sel augmenter dans la même proportion. Puisqu'on n'évite jamais la formation des éthers-sels, une partie du magnésien est toujours perdue pour les réactions ultérieures, c'est pourquoi la quantité correspondante de la deuxième molécule-gramme du bromure d'isovaléryle reste libre et se transforme en présence du bromure de magnésium et d'éther en bromure d'éthyle et isovalérate d'éthyle par une réaction analogue à celle de Blaise (1).

Lorsqu'on introduit du phosgène dans la solution éthérée d'un bromure d'acylmagnésium quelconque, une vive réaction se déclare aussitôt. Il se dépose un précipité blanc solide (MgBrCl), et l'éther se colore en un rouge brique vif. Mais toutes les tentatives d'examen de cette solution rouge échouèrent à cause de son extrême altérabilité. Elle contient beaucoup d'acide chlorhydrique, qu'elle ne cède pas à l'eau. Elle ne supporte pas le traitement par les alcalis dilués et se convertit en résines. Après avoir chassé l'éther au bain-marie on obtient un liquide rouge foncé, émettant des fumées d'acide chlorhydrique, qui ne se laisse pas distiller, même dans le vide, et se transforme en goudron. On pourrait s'attendre à obtenir, comme résultat de la réaction entre le phosgène et les magnésiens en question, les tricétones correspondantes et on obtient, en vérité, des solutions éthérées colorées en rouge, mais toutes les tentatives pour isoler ces tricétones ne conduisent qu'à des goudrons.

Le brome réagit avec les bromures d'acylmagnésiums avec une grande violence, chaque molécule-gramme de ceux-là en absorbant un peu moins d'une molécule-gramme. Le produit de la réaction entre le bromure d'isovalérylmagnésium et le brome, décomposé par l'eau, donne 25 0/0 du rendement théorique en isovalérate d'éthyle, une quantité correspondante de bromure d'éthyle et 30 0/0 de diisovaléryle, le reste sont des goudrons. Le mécanisme de la réaction peut être représenté par les équations suivantes :

$$R\text{-}CO\text{-}Mg\text{-}Br + Br^2 = R\text{-}CO\text{-}Br + MgBr^2$$

$$R\text{-}CO\text{-}Br + R\text{-}CO\text{-}MgBr = R\text{-}CO\text{-}CO\text{-}R + MgBr^2$$

$$R\text{-}CO\text{-}Br + (C^2H^5)^2O = R\text{-}CO\text{-}OC^2H^5 + C^2H^5Br$$

En outre, on peut isoler jusqu'à 5 0/0 d'acide isovalérique provenant de la saponification du bromure d'acide ou de l'éther-sel.

Le bromure d'acétylmagnésium fournit dans les mêmes conditions 25 0/0 de l'acide acétique, 30 0/0 d'acétate d'éthyle et beaucoup de bromure d'éthyle, 40 0/0 de goudron. Ce goudron étant chauffé avec de l'acide sulfurique dilué (25 0/0) donne un distillat jaune, d'où on peut isoler le diacétyle. D'autre part, le diacétyle se transforme en un goudron semblable, étant chauffé en solution

(1) *Loc. cit.*

éthérée avec le bromure de magnésium et le brome. Toutes ces transformations apportent des preuves non négligeables de la constitution normale du bromure d'acétylmagnésium.

La réaction entre le bromure d'oxalyle et le bromure d'isovalérylmagnésium ne donne pas non plus les tétracétones, bien qu'elle soit très vive. Il se produit un courant régulier d'oxyde de carbone et les produits de la réaction sont des composés déjà connus : le bromure d'éthyle, l'isovalérate d'éthyle, le diisovaléryle, une petite quantité d'isovalérate d'isovaléroïne et le goudron. L'action du bromure d'oxalyle n'est que celle du brome naissant.

La décomposition des produits de la réaction entre les bromures d'acides et le brome peut être expliquée, si on prend ces produits pour les bromures d'acylmaguésiums. Quant à leur indifférence envers les autres composés, quelque inattendue qu'elle soit, on y peut trouver des exemples analogues. L. Bert (1) mentionne que le bromure d'isobutylmagnésium ne réagit point avec le bromobenzène, le paradibromobenzène et le parabromotoluène.

Les bromures d'acylmagnésiums diffèrent des magnésiens normaux encore d'un autre côté. Comme il a déjà été dit, si on abandonne leurs solutions éthérées à la température ambiante, elles déposent un précipité du diéthérate du bromure de magnésium (provenant probablement de la réaction entre l'alcoolate de l'oxycétone et le bromure d'acide, qui donne les éthers-sels des acétylène-glycols). Ce précipité peut contenir jusqu'à 12 0/0 du magnésium et 24 0/0 du brome totaux. La solution décantée et diluée d'éther sec, additionnée d'une molécule-gramme d'acétone pour une molécule-gramme du magnésien, donne un précipité abondant du triacétonate du bromure de magnésium. Ce précipité, plusieurs fois épuisé par l'éther bouillant, donne à l'analyse des chiffres concordants avec cette formule (trouvé : Br 0/0, 44,9; calculé pour $MgBr^2.3C^3H^6O$, Br 0/0, 44,69) et se dissout complètement dans l'eau. Il contient jusqu'à 28 0/0 du magnésium et 52 0/0 du brome totaux. La solution éthérée renfermant toute la quantité du radical acyle employé, contient, après l'élimination des précipités du diéthérate et du triacétonate du bromure de magnésium, 24 0/0 du brome et 60 0/0 du magnésium, introduits dans la réaction. Étant décomposée par l'eau, elle donne les mêmes produits que le bromure d'acylmagnésium initial, dans le cas du bromure d'isovalérylmagnésium : l'isovaléral, l'α-isopropyle-β-isobutyl-acroléine et l'isovalérate d'isovaléroïne. La solution éthérée du magnésien, débarrassée du bromure de magnésium par l'acétone, acquiert quelques propriétés nouvelles : celle du bromure d'isovalérylmagnésium devient miscible avec le benzène et même avec l'éther de pétrole. La seule explication qu'on pourrait donner de ce phénomène, c'est que sous l'action de l'acétone le bromure d'acylmagnésium se dédouble partiellement en bromure de magnésium et le magnésium diacylé : $2R{-}CO{-}Mg{-}Br = MgBr^2 + (R{-}CO{-})^2Mg$. Toutefois on ne peut pas insister sur cette explication, vue l'insuffisance des faits qui la prouvent.

(1) *C. R.*, t. 176, p. 840.

En résumant tout ce qui est décrit ci-dessus ,on peut dire que la constitution organomagnésienne des produits de la réaction entre les bromures d'acides et le magnésium est prouvée par la formation des aldéhydes ou des produits de la condensation de ces derniers (éthers-sels, acroléines) après la décomposition de magnésiens en question par l'eau, par la formation de diisovaléryle après la décomposition du bromure d'isovalérylmagnésium par le bromure d'isovaléryle, par la formation des éthers-sels, des α-dicétones et des acides après la décomposition des bromures d'acylmagnésium par le brome.

Quoique ces résultats soient un peu fragmentaires, je prends la liberté de les publier. Je me réserve de poursuivre l'étude des halogénures d'acylmagnésiums dans maintes directions, en variant les dissolvants, la nature des radicaux acyles, comme les conditions de leur décomposition par les corps de différentes fonctions. Quelques résultats préliminaires furent présentés par moi à la Société physicho-chimique russe dans la séance de décembre 1923.

Laboratoire de chimie technique de l'Université
de Léningrade.

N° 48. — Sur les produits d'addition bromés des bases de Schiff; par M. A. BERG.

(8.4.1925.)

En 1890, Hantzsch (1) a étudié la fixation du brome sur la benzylidène-aniline. En versant une solution sulfocarbonique de brome dans une solution benzénique de la base, il a obtenu la précipitation d'une poudre jaune pâle, amorphe, fusible avec décomposition à 142°, insoluble dans le benzène, l'éther, peu soluble dans l'acide acétique, l'alcool. Sa teneur eu brome correspond à la formule : C^6H^5-CHBr-NBr-C^6H^5.

Ce corps très peu stable donne facilement de l'aldéhyde benzoïque et de la parabromaniline sous l'action de l'air humide et de nombreux réactifs. L'auteur le décrit comme insoluble dans l'eau sans autres détails.

J'ai constaté, qu'au contact de l'eau, il subissait une décomposition immédiate. On voit la poudre se décolorer, l'eau se charge d'acide bromhydrique, on perçoit l'odeur de l'aldéhyde benzoïque, il se forme des gouttes huileuses très solubles dans l'éther, alors que le corps primitif y était insoluble. En ajoutant au liquide de l'acide chlorhydrique et en distillant, il passe de l'aldéhyde benzoïque et on peut extraire par l'éther, du résidu de la distillation alcalinisé, de la parabromaniline caractérisée par son point de fusion et le dosage du brome.

La poudre jaune primitive correspond bien à la formule précédente, produit d'addition du brome sur la double liaison, et non, comme on pourrait le croire, d'après son dédoublement par l'eau,

(1) HANTSCH, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 2774.

au bromhydrate de benzylidène-*p*-bromaniline : C^6H^5-CH=N-$C^6H^4Br.HBr$. Le brome y est en totalité très mobile et se comporte comme s'il était libre. En effet, au contact de dissolvants rigoureusement anhydres, la coloration persiste, et si l'on ajoute alors un métal tel que le cuivre ou l'or, ce dernier est attaqué et converti en bromure. Si le dissolvant contient de l'eau, le composé se décolore, la décomposition ci-dessous a lieu et le métal n'est plus attaqué.

Ainsi, ce n'est qu'au contact de l'eau que le brome fixé sur l'azote passe dans le noyau de l'aniline. La décomposition est représentée par :

$$C^6H^5\text{-CHBr-NBr-}C^6H^5 + H^2O = C^6H^5\text{-CHO} + C^6H^4Br\text{-}NH^2\text{-HBr}$$

Il était intéressant d'étudier comment se comporteraient, dans les mêmes conditions, le produit d'addition du brome sur d'autres bases de Schiff différant les unes des autres par la nature des radicaux de l'aldéhyde et de la base. J'ai, dans ce but, utilisé les corps suivants : isobutylidène-aniline, benzylidène-isobutylamine, isobutylidène-isobutylamine, benzylidène-benzylamine.

Toutes ces bases fournissent un produit d'addition bromé se présentant sous forme soit de poudres jaunes, soit de cristaux ou de liquides rouge orangé, insolubles dans le benzène, l'éther, le sulfure de carbone. Ces corps sont souvent très sensibles à l'humidité. Aussi leur manipulation doit se faire de préférence dans l'air sec et le dosage du brome ne donne pas toujours des résultats très concordants.

Isobutylidène-aniline. — La base est dissoute dans environ 15 à 20 fois son poids d'éther anhydre et on verse lentement en agitant dans le liquide le poids calculé de brome dissous dans 5 fois son volume de benzène ou de sulfure de carbone secs. Il se précipite immédiatement une poudre jaune que l'on essore, lave rapidement avec de l'éther anhydre et que l'on comprime entre des doubles de papier-filtre. Ces opérations doivent se faire dans un courant d'air sec.

Le produit obtenu est soluble dans l'alcool absolu d'où l'éther anhydre le reprécipite en petites lamelles microscopiques. Le dosage du brome donne des nombres faibles dus sans doute à un commencement de décomposition difficile à éviter.

A l'air humide la poudre répand une odeur piquante irritant vivement les yeux et qui s'exagère au contact de l'eau. Elle est due à la production d'aldéhyde bromoisobutyrique. En effet, en traitant le corps par l'eau, ajoutant de l'acide chlorhydrique pour fixer complètement la base formée, puis extrayant à l'éther, ce dernier abandonne par évaporation une huile réduisant fortement le nitrate d'argent ammoniacal, recolorant le réactif à la fuchsine et répandant l'odeur signalée plus haut. Le liquide se polymérise rapidement en se solidifiant pendant que l'odeur disparaît presque complètement.

Ce corps n'est pas altéré par les réducteurs et ne dégage pas de brome avec l'acide bromhydrique, ce qui le distingue des

bromamines qui possèdent comme lui une odeur irritante, mais différente.

La base formée en même temps, remise en liberté par la potasse et entraînée par la vapeur d'eau, est constituée par un mélange d'aniline et de *p*-bromaniline où la première prédomine de beaucoup. La réaction principale est donc représentée par :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CHBr\text{-}NBr\text{-}C^6H^5 + H^2O =$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CBr\text{-}CHO + C^6H^5\text{-}NH^2.HBr$$

Il y a en même temps une décomposition moins importante analogue à celle présentée par la benzylidène-aniline, d'où dérive la *p*-bromaniline et, sans doute, de l'aldéhyde isobutyrique.

Benzylidène-isobutylamine. — Le produit d'addition bromé s'obtient comme dans le cas précédent, en employant 7 à 8 fois le poids de la base en éther anhydre. Le mélange s'échauffe légèrement et laisse déposer peu à peu une couche inférieure huileuse rouge orangé qui, abandonnée à elle-même dans le milieu où elle a pris naissance, cristallise très lentement et incomplètement en cristaux rouge rubis.

Ces cristaux, séparés par essorage de la partie liquide, sont redissous dans très peu de chloroforme et reprécipités par l'éther anhydre. On a ainsi le corps pur sous forme d'une poudre cristalline jaune fusible avec décomposition à 83-84°, d'odeur légèrement irritante rappelant en même temps l'aldéhyde benzoïque. Très peu soluble dans l'éther et le benzène, elle se dissout un peu mieux dans l'alcool et abondamment dans le chloroforme.

A froid ce corps se conserve bien. La totalité du brome y est très mobile et peut être ramenée à l'état d'acide bromhydrique par tous les réducteurs et même par l'ammoniaque. Le dosage de cet élément se fait dès lors très facilement en ajoutant à la solution de la substance dans l'alcool quelques gouttes de bisulfite de soude, ce qui amène la décoloration, et, après addition d'eau, acidulant par l'acide azotique et précipitant par le nitrate d'argent. Les nombres ainsi obtenus concordent avec ceux que donnent les méthodes de Carius ou de Baubigny et Chavanne et correspondent à la formule $C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}NBr\text{-}C^4H^9$:

Théorie : Br 0/0, 49,80. — Trouvé : méthode ci-dessus, 49,78; 50,25; Baubigny-Chavanne, 50,33.

Dissous dans l'alcool absolu, il attaque les métaux, cuivre, zinc, or, etc. Avec le premier, la solution prend la couleur violet foncé du bromure de cuivre anhydre. L'or donne une coloration rouge foncé.

Au contact de l'eau, il se dissout d'abord un peu en la colorant en jaune. La couleur disparaît ensuite en même temps que se développe l'odeur irritante des dérivés bromés à l'azote. On perçoit

aussi celle de l'aldéhyde benzoïque et le liquide s'acidifie par mise en liberté d'acide bromhydrique. La réaction est représentée par :

$$C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}NBr\text{-}C^4H^9 + H^2O = C^6H^5\text{-}CHO + HBr + NHBr\text{-}C^4H^9$$

Isobutylidène-isobutylamine. — Dans les mêmes conditions que précédemment, on obtient un liquide épais rouge orangé qu'il faut laver de suite à l'éther anhydre dans lequel il est très peu soluble. Après séparation, on laisse évaporer l'éther qui s'est dissous dans le corps d'abord à l'air sec, puis dans le vide.

Ce dérivé ne distille pas sans décomposition même dans le vide. Il est moins stable que le précédent et s'altère un peu en laissant déposer des lamelles cristallines de bromhydrate d'isobutylamine. Toutefois cette décomposition ne se poursuit pas très loin et, à la longue, il se sépare parfois, en petite quantité, des cristaux jaunes orange du dérivé bromé.

L'eau attaque très lentement ce corps qui la colore peu à peu en jaune et finit par s'y dissoudre complètement. L'éther extrait du liquide de l'aldéhyde bromoisobutyrique et la partie aqueuse évaporée abandonne du bromhydrate d'isobutylamine. La décomposition se fait donc suivant la formule :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CHBr\text{-}NBr\text{-}C^4H^9 + H^2O =$$

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CBr\text{-}CHO + C^4H^9\text{-}NH^2.HBr$$

Benzylidène-benzylamine. — Dissoute dans l'éther anhydre et traitée comme dans le cas précédent par la quantité théorique de brome, la benzylidène-benzylamine donne un précipité de cristaux rouges très peu solubles dans l'éther. Ce produit d'addition est soluble dans l'alcool anhydre chaud d'où l'éther le reprécipite en petits cristaux d'aspect rhomboédrique. Il fond assez nettement à 141-142°.

L'eau à froid l'attaque très lentement et le dissout un peu en se colorant. Il se dégage l'odeur irritante des bromamines et celle de la benzaldéhyde. A chaud, le corps devient visqueux, se dissout peu à peu et il se dégage du brome. Après disparition de ce dernier, addition d'acide bromhydrique et séparation de la benzaldéhyde par l'éther, le liquide contient du bromhydrate de benzylamine.

Le brome provient de l'action de l'acide bromhydrique à chaud sur la bromamine d'abord formée à froid.

$$C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}NBr\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + H^2O =$$

$$HBr + C^6H^5\text{-}CHO + NHBr\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

$$NHBr\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + HBr = Br^2 + NH^2\text{-}CH^2\text{-}C^5H^5$$

L'alcool aqueux dissout le dérivé bromé et le décompose peu à peu.

En résumé, la décomposition de ces dérivés par l'eau se fait différemment suivant la nature de la base et de l'aldéhyde qui ont produit la base de Schiff :

1° Un atome de brome passe dans le noyau de l'amine, lorsque celle-ci est phénolique, l'autre donne de l'acide bromhydrique et l'aldéhyde est régénérée;

2° Il y a formation d'une aldéhyde bromée et du bromhydrate de la base;

3° Le brome, ne pouvant passer ni dans le groupement aldéhydique comme c'est le cas pour la benzaldéhyde, ni dans le groupement amine, lorsqu'il n'est pas phénolique, reste uni à l'azote sous forme de bromamine. Le second atome de brome donne de l'acide bromhydrique et de l'aldéhyde est libérée.

Dans certains cas, plusieurs de ces réactions peuvent avoir lieu simultanément; c'est le cas de l'isobutylidène-aniline.

N° 49. — Formation de bioxyde de manganèse colloïdal dans la réduction du permanganate par l'acide arsénieux. Influence de son pouvoir adsorbant sur le terme de la réaction, par M. Max GELOSO.

(13.3.1925.)

La méthode de Proctor Schmidt (1) pour le dosage du manganèse consiste à titrer de l'acide permanganique au moyen d'acide arsénieux. Ce procédé est couramment employé dans les laboratoires sidérurgiques en raison de la rapidité et de son exactitude.

Cependant, la réduction ne conduit pas au terme normal qui serait l'oxyde manganeux, mais elle est limitée à un oxyde intermédiaire qui ne correspond d'ailleurs pas aux oxydes connus du manganèse. Il devient donc nécessaire pour employer ce mode de dosage, de fixer empiriquement le titre en manganèse de l'acide arsénieux.

De nombreux auteurs ont étudié cette réaction. Les uns, se plaçant à un point de vue purement pratique, ont cherché à réaliser les conditions dans lesquelles la réduction se poursuivait complètement.

D'autres, au contraire ont essayé de déterminer la composition de l'oxyde qui se forme, lui attribuant le caractère d'un composé défini.

En reprenant systématiquement cette étude, j'ai constaté que le prétendu composé n'avait pas un degré d'oxydation déterminé, mais que l'oxyde variait avec les conditions de la réduction.

Cette nouvelle difficulté m'a permis d'envisager le phénomène

(1) *R. d. M.* Extraits 1905.
Voir aussi Rubbicius, *Stahl. u. Eisen*, 1905, p. 890.

sous son véritable jour, par analogie avec les observations que j'avais faites dans l'adsorption des sels par le bioxyde de manganèse.

Il résulte de cette étude que la réduction a pour terme du bioxyde de manganèse *colloïdal* et par conséquent impur, dont le degré d'oxydation peut varier par suite de phénomènes secondaires d'adsorption.

Historique.

Bussy en 1847 et Péan de Saint-Gilles en 1850, furent les premiers à signaler les difficultés de ce dosage; Deiss (1) remarqua qu'il ne se forme pas un sel manganeux. Cependant O. Kühling (2) dans son étude sur « la réaction mutuelle de l'acide arsénieux et du permanganate de potasse » avait obtenu la réaction normale en opérant au voisinage de l'ébullition et en solution sulfurique à 10 ou 20 0/0. Il notait que la vitesse de la réaction diminue très sensiblement vers la fin de l'opération.

Le sulfate de zinc paraît faciliter l'action oxydante du MnO^4K. En opérant en présence de ce sel et en liqueur neutre, la molécule de permanganate ne dégagerait plus d'après Kühling que 3/2 atomes d'oxygène. Tout le permanganate se trouverait donc transformé en bioxyde de manganèse d'après le schéma:

$$Mn^2O^7 \rightarrow 2MnO^2 + 3O$$

A. Travers (3), dans son intéressant mémoire a constaté qu'on n'obtient pas les mêmes résultats en versant l'acide arsénieux dans le permanganate ou le permanganate dans l'acide arsénieux.

1° En versant le permanganate dans l'acide arsénieux, les résultats varient avec la vitesse d'écoulement (4);

2° En versant l'acide arsénieux dans le permanganate, les résultats semblent constants.

D'après ce même auteur, à 1 mgr. de Mn correspondraient alors $3^{mgr},282$ d'acide arsénieux.

Le problème n'étant donc pas complètement résolu, il m'avait semblé nécessaire de reprendre la question en l'état où l'avaient laissée les différents auteurs. Les conclusions obtenues à cette époque ont fait l'objet d'une note à l'Académie des Sciences dans la séance du 6 décembre 1920.

Tout récemment enfin, au cours d'un mémoire sur le dosage du manganèse, M. L. Bertiaux (5), admet qu'il se forme un oxyde salin

(1) Deiss, *R. d. M.*, 1911, p. 174.
(2) *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 404.
(3) *R. d. M.*, nov. 1917, n° 6.
(4) Cependant L. Moser et F. Perjatel (*Mon. f. Ch.*, 1912, t. **33**, p. 751-7) ont pu doser l'acide arsénieux en solution chlorhydrique par le permanganate, mais les conditions doivent être rigoureusement déterminées.
(5) (*Ann. de Chim. Anal.*, 15 oct. 1924, t. **6**, n° 10.

répondant à la formule Mn^6O^{11}, où le manganèse a le même degré d'oxydation que celui obtenu par A. Carnot (1) en précipitant à l'ébullition une solution de sel manganeux par l'eau oxygénée et l'ammoniaque.

M. Bertiaux opère la réduction à froid, en présence de sels d'argent et en milieu phosphorique. Il arrête le titrage lorsque la solution prend une coloration jaune dont l'aspect peut varier avec la teneur en manganèse jusqu'au jaune brun foncé.

En titrant ainsi que je l'ai fait, à froid et en solution sulfurique la fin de la réaction est indiquée par un changement de teinte du permanganate qui vire très nettement au vert clair.

Dans les tableaux qui seront donnés par la suite, chaque chiffre n'a été retenu qu'après trois ou quatre vérifications au moins (*).

Recherche du degré d'oxydation du manganèse.

On a employé des liqueurs décinormales de permanganate de potassium et d'acide arsénieux. La première, titrée à l'aide du sel de Mohr, de l'acide oxalique chimiquement pur et du fer électrolytique a donné comme titre en fer :

$$0,005598 \text{ à } 2.10^{-5} \text{ près}$$

La liqueur d'acide arsénieux était obtenue de la façon suivante :

De l'acide arsénieux porcelanique était purifié par dissolution dans l'acide chlorhydrique, filtration et cristallisation. Après sublimation des cristaux on recueillait le produit pur qui était séché en l'abandonnant 12 heures dans un dessicateur à chlorure de calcium. On en dissolvait alors 4gr,948, exactement pesés, dans un petit excès de soude et on neutralisait par l'acide sulfurique. Après addition de 20 gr. de bicarbonate de sodium on affleurait à un litre après avoir calculé la correction de température de l'eau distillée. Par cette méthode on obtient une solution rigoureusement décinormale.

Dans tous les essais on a opéré à température ordinaire en versant l'acide arsénieux dans le permanganate. Les prélèvements de MnO^4K acidifiés par SO^4H^2 étendu étaient dilués à 100 cc. La fin de la réaction est indiquée comme je l'ai déjà dit par la teinte vert clair que prend la solution.

Pour que le virage soit net, il faut faire varier l'acidité de la solution avec la proportion de manganèse.

Nous appellerons N' le nombre de mgr. d'acide arsénieux employés,

(1) *Ann. de Mines*, 1894, t. 2, p. 568.

(*) Dans une récente communication à la Soc. chim. de France (*Bulletin, P. V.*, 1925, t. 37, p. 247), M. Travers estime qu'on obtient à la fois un sel manganique (Mn^2O^3) et un précipité colloïdal de MnO^2

N le nombre de mgr. de manganèse correspondant.

cc. de MnO^4K prélevés	N	N'	N'/N	Acidité sulfurique cc. de SO^4H^2 au 1/2	Ecarts de la moyenne
2..........	2,202	7,422	3,370	0,5	+ 0,052
5..........	5,505	18,060	3,281	1	— 0,037
10..........	11,010	36,615	3,326	2	+ 0,008
15..........	16,515	54,675	3,311	3	— 0,007
20..........	22,020	72,983	3,314	4	— 0,004
25..........	27,525	91,043	3,308	5	— 0,010
Moyenne			3,318		
Trouvé par Travers.....			3,282		— 0,036

L'erreur due aux liqueurs primitives et dont se trouve entaché le rapport N'/N n'affecte que la troisième décimale.

Elle est négligeable devant les erreurs provenant des opérations ultérieures et que nous fournit après un calcul rapide (1) l'examen du tableau.

On trouve $\varepsilon \leqslant \pm 3.10^{-2}$, ce qui permet d'écrire :

$$3,28 \leqslant N'/N \leqslant 3,35$$

Parmi toutes les combinaisons que nous offrent ces valeurs du rapport N'/N nous choisirons celle qui s'exprime par la formule la plus simple. Elle est donnée par l'égalité $N'/N = 3,3$.

Dans ce cas, en effet, à un atome de manganèse (54,93) correspondent $\frac{54,93 \times 3,3}{197,92}$ ou 0,91586.., molécules d'acides arsénieux. En exprimant en chiffres entiers ces rapports, on peut écrire schématiquement comme suit l'équation de la réaction :

$$\begin{cases} a) \quad 6Mn^2O^7 \rightarrow 4Mn^3O^5 + 11O^2 \\ b) \quad 11O^2 + 11As^2O^3 \rightarrow 11As^2O^5 \end{cases}$$

(1) Les 7 séries d'expériences qui figurent au tableau s'écartent de la valeur moyenne du rapport N'/N dans des proportions respectivement inférieures à 5.10^{-2} pour la première, 4.10^{-2} pour la seconde et le chiffre de M. A. Travers, 1.10^{-2} pour les quatre dernières. L'erreur moyenne sera donc $\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{61}{7}}\, 10^{-2}$, soit 3.10^{-2}.

On constate sur le tableau suivant que l'équation est expérimentalement vérifiée à une goutte près :

Correspondance adoptée : 1 mgr. de Mn pour 3mgr,3 de As^2O^3

Mgr de Mn	cc. de As^2O^3 trouvés	cc. de As^2O^3 calculés	Différences en cc.
2,202	1,50	1,47	+ 0,03
5,505	3,65	3,67	— 0,02
11,010	7,04	7,34	+ 0,06
16,515	11,05	11,01	+ 0,04
22,020	14,75	14,69	+ 0,06
27,525	18,40	18,35	+ 0,05

Vérification. — Malgré la concordance des résultats, j'ai tenu à les vérifier par une autre méthode.

J'avais remarqué que la solution vert émeraude du nouvel oxyde est complètement réduite par des substances très actives tels que sel de Mohr, acide oxalique, etc. qui la rendent incolore par transformation en sel de l'oxyde manganeux. C'était là un nouveau moyen de déterminer le degré oxydimétrique de cette solution.

La technique consiste à partir d'une quantité connue de permanganate qui est réduite par l'acide arsénieux dans les conditions où on a opéré jusqu'à maintenant. La solution verte est alors complètement réduite par l'acide oxalique dont l'excès est titré en retour au permanganate.

Prise d'essai MnO^4K (N/10) (cc.)	Mn contenus dans la solution (mgr.)	Oxygène allié à Mn pour former MnO (mgr.)	Acide oxalique (N/10) introduit dans la liqueur verte (cc.)	Acide oxalique (N/10) brûlé par le suroxyde (cc.)	Oxygène disponible (mgr.)
9,86	10,83	3,15	10,05	2,57	2,06
19,11	20,99	6,12	10,00	5,21	4,17
24,65	27,08	7,89	10,00	6,50	5,20

Les rapports en poids des quantités d'oxygène disponible et d'oxygène allié au manganèse pour former MnO sont respectivement dans chaque essai :

$$\frac{2,06}{3,15} = 0,654 \qquad \frac{4,17}{6,12} = 0,681 \qquad \frac{5,20}{7,89} = 0,659$$

Les formules exprimant le degré d'oxydation deviennent :

$$MnO^{1.654} \qquad MnO^{1.681} \qquad MnO^{1.659}$$

dont la moyenne est :

$$MnO^{1.665} \quad \text{ou} \quad Mn^3O^{4.995} \qquad Mn^3O^5$$ (1)

Les deux méthodes conduisent donc à des résultats concordants.

Étude de la formule.

Sans préjuger du caractère défini de la substance analysée, il est permis de chercher si un développement de sa formule pourrait correspondre à une réalité.

Cette formule se développe de trois manières différentes qui font apparaître les oxydes déjà connus du manganèse :

A) $11 MnO\ 2Mn^2O^7$ B) $MnO^3\ 2MnO$ C) $2MnO^2\ MnO$ (2)

Les formules A et B peuvent être écartées immédiatement si on les considère comme caractérisant un composé défini. Dans le premier cas, la molécule donnerait selon toute probabilité une coloration violette à la solution. Dans la seconde expression, il est impossible d'admettre qu'un manganate puisse exister en solution acide.

Par contre, plusieurs circonstances paraissent *à priori* plaider en faveur de la décomposition (C).

On remarque en effet que *la solution chauffée ou abandonnée au repos ne tarde pas à se décomposer*. Elle brunit et laisse déposer un précipité noirâtre qui semble du bioxyde de manganèse.

La liqueur qui surnage le précipité devient avec le temps limpide et incolore, mais il reste du manganèse en solution à l'état probablement de sel manganeux.

La première idée est donc de considérer l'oxyde Mn^3O^5 comme un *manganite manganeux* dans lequel les 2/3 du manganèse entreraient sous forme de bioxyde. Ce dernier, dans un état instable précipiterait à la faveur du temps ou de la température.

Il fallait alors s'assurer qu'après *complète précipitation*, il resterait bien 1/3 seulement du manganèse en solution. Les difficultés d'analyse d'une si faible quantité de matière sont assez grandes et peuvent suffire à expliquer les résultats peu satisfaisants qui ont été obtenus.

La solution verte, de concentration connue était abandonnée au repos jusqu'à ce que la liqueur surnageant le précipité paraisse limpide et incolore. Après filtration du dépôt on précipitait le manganèse restant en solution par l'eau oxygénée et l'ammoniaque

(1) Ce composé a déjà été signalé par Reissig, *Ann. Chem. Pharm.*, 1857, t. **103**, p. 27.

(2) Ce développement comprend le suivant : MnO^2, Mn^2O^3.

(A. Carnot). Le précipité obtenu était dissous dans l'acide oxalique dont on déterminait l'excès par un dosage au permanganate.

	Manganèse			Temps de dépôt
	contenu dans la solution verte (mgr.)	restant en solution		
		théoriquement (mgr.)	résultat expérimental (mgr.)	
1.....	27,5	9,2	8,6	Quelques heures
2.....	16,5	5,5	5,6	"
3.....	11,0	3,7	1,5	2 jours
4.....	16,5	5,5	1,7	4 jours
5.....	16,5	5,5	2,3	"

En rapprochant les essais 2,4 et 5, on constate d'abord que la précision des résultats est peu satisfaisante. Une conclusion définitive tirée du tableau précédent serait hâtive et sans valeur. Il semble bien pourtant que la concentration de la phase liquide diminue avec le temps.

Sans rien conclure, nous nous bornerons donc à enregistrer le fait que la solution verte abandonnée au repos ou chauffée précipite un oxyde dont la quantité varie lentement avec le temps.

Variation des facteurs indépendants.

Ainsi aucune expérience directe ne peut nous éclairer sur la nature du composé obtenu. Il ne reste alors qu'à en étudier la composition dans tous les cas où varient les *facteurs indépendants* qui président à sa formation.

Dans ce but on a fait varier l'acidité, la température, la nature et la masse des substances en présence, etc.

Influence de l'acidité. — Au cours des précédents essais, on avait observé que :

1° Si la solution de permanganate n'est pas suffisamment acide, la coloration verte ne s'obtient pas; le virage est jaune, difficile à déterminer exactement. Enfin la liqueur se trouble et précipite très rapidement.

En solution neutre, le trouble apparaît pendant le titrage.

2° En augmentant l'acidité, on obtient une liqueur de plus en plus stable, mais la teinte du virage n'est plus nette et la solution prend une coloration tirant sur le rose.

D'ailleurs, si on part d'une solution verte et qu'on l'additionne d'un grand excès d'acide, elle devient nettement rose et semble transformée en sel de sesquioxyde comme l'établissent les essais qui suivent.

Un grand excès d'acide ayant été ajouté à la solution verte, on réduit par l'acide oxalique la liqueur devenue rose et on titre en retour au permanganate.

Mn solution verte (mgr.)	SO^4H^2 (50° B.) ajouté. La solution devient rose (cc.)	Oxygène allié pour former MnO (mgr.)	Acide oxalique (N/10) brûlé par le suroxyde (cc.)	Oxygène disponible (mgr)
10,83	60	3,15	1,62	1,30
10,83	100	3,15	1,72	1,38

Les rapports de l'oxygène disponible à l'oxygène combiné sont donc :

$$\frac{1,3}{3,15} = 0,413 \quad \text{et} \quad \frac{1,38}{3,15} = 0,438$$

Le composé répondrait donc à la formule :

$$Mn^2O^{2,85} \quad \text{ou} \quad Mn^2O^3$$

Il y aurait donc perte d'oxygène en acidifiant la solution verte :

$$4(Mn^3O^5) \rightarrow 6\,Mn^2O^3 + O^2$$

On a, dans les essais suivants, déterminé les limites d'acidité entre lesquelles la titration s'effectue avec virage au vert net.

Les solutions de permanganate étant diluées à 100 cc. ont été acidifiées avec SO^4H^2 à 50° Bé.

MnO^4K (N 10) (cc.)	Acidité sulfurique (50° B.) (cc.)	
	Limite inférieure	Limite supérieure
5	1	5 à 6
10	2	7 à 8
15	2 à 3	9 à 10
20	2 à 3	11 à 12

En deça de la limite inférieure, la solution prend une teinte jaune et précipite rapidement.

Au delà de la limite supérieure la coloration est rougeâtre, la précipitation lente.

Le degré d'oxydation du composé de réduction varie donc avec l'acidité. Cette variation est progressive et l'instabilité de la liqueur

neutre indique que dans ce cas, il se forme surtout du bioxyde. Remarquons d'autre part que, selon la force et la concentration de l'acide employé on a trouvé des degrés différents passant par Mn^6O^{11} (10) et (Mn^3O^5) pour aboutir à Mn^2O^3, soit une diminution constante de l'oxygène pour une augmentation de l'acidité. Si nous considérons enfin, que l'oxydation ne varie que lentement avec l'acidité et que cette variation n'est pas sensible dans les limites étroites ou nous étions primitivement placés, on est conduit à penser qu'elle s'effectue de façon absolument *continue*.

Ainsi, selon la nature et la concentration de l'acide, l'état d'oxydation du composé obtenu par réduction, varierait sans aucune discontinuité entre deux oxydes bien définis.

$$MnO^2 \xrightarrow[\text{précipitation}]{} (Mn^6O^{11}) \xrightarrow{\text{Acidité croissante}} \underset{\text{vert}}{(Mn^3O^5)} \rightarrow \underset{\text{rose}}{Mn^2O^3}$$

Nature de l'acide employé.

Acide nitrique. — Les virages sont verts, très nets et les limites d'acidité semblent reculées.

Ainsi, avec 6 cc. de MnO^4K on peut opérer entre 2 et 10 cc. d'acide.

Acide tartrique. — Le virage n'est jamais net. La coloration passe du jaune rouge au jaune clair, puis la liqueur devient incolore. Ces transformations s'effectuent d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Acide tartrique sulfurique. — Mêmes observations.

Acide phosphorique à 45°. — On obtient une teinte violet comme l'avait remarqué Travers qui croit y trouver la formation d'un phosphate manganique stable.

Influence de la température.

Les essais ont été effectués à température ordinaire, cependant si on procède à la titration dans la glace fondante, le terme de la réaction reste le même. Je rappelle qu'à l'ébullition et d'après Kühling la réduction est complète et conduit à un sel manganeux.

Influence des substances en présence.

Nous avons d'abord éliminé l'influence possible du potassium en préparant une liqueur décinormale d'acide permanganique MnO^4H. Le virage obtenu en réduisant cette solution à l'acide arsénieux est moins net. Ceci s'explique par le fait qu'il est nécessaire d'opérer en présence d'acide et que l'acide sulfurique peut aider la décomposition de MnO^4H, moins stable que MnO^4K.

(1) L. Bertiaux, *loc. cit.*

Néanmoins, le terme de la réaction ne semble pas modifié.

20cc	MnO^4H	N/10	6cc	SO^4H^2	étendus	à	100cc	virent par	14cc,9 As^2O^3
20	—	—	4	—	—	—	—		14,8 —
20	—	—	3	—	—	—	—		14,8 —
20	—	—	0	—	—	—			titration impossible

Quantité théorique d'acide arsénieux pour obtenir (Mn^3O^5) : 14cc,65

Par contre, le permanganate d'argent ne conduit pas au même terme de réduction. L'oxyde obtenu renferme une proportion plus grande de bioxyde :

20 cc. de MnO^4Ag (N/10), additionnés de 4 cc. d'acide sulfurique, étaient étendus à 100 cc. Le virage vert était obtenu pour les qualités suivantes de As^2O^3 (N/10).

12cc,8 12cc,85 12cc,85 12cc,75

au lieu de 14cc,65 (quantité théorique pour Mn^3O^5).

L'argent ayant en conséquence, une influence considérable, nous avons repris ces essais d'une manière différente :

A 20 cc. de MnO^4K (N/10) acidifiés par 4 cc. d'SO^4H^2 et étendus à 100 cc., on ajoute des quantités croissantes de nitrate d'argent :

						MnO^4Ag ↑
NO^3Ag (mol. mgr.)	0,000	0,012	0,118	0,235	0,353	0,412
As^2O^3 correspondt (cc.)..	14,65	14,37	14,33	13,08	12,88	1,278
	↓ (Mn^3O^5)		↓ (Mu^6O^{11})			

NO^3Ag (mol. mgr.).....	0,588	1,117	5,885	11,772
As^2O^3 correspondt (cc.)..	12,68	12,58	12,68	12,58

On retrouve dans ce tableau le chiffre obtenu plus haut en partant du permanganate d'argent (N/10). 20 cc. de cette solution contiennent en effet un poids d'argent correspondant à une addition de 0,1 mol. mgr.

Cette concordance indique en outre que *seul* dans ce cas, le cation Ag exerce une influence sur le degré oxydimétrique du composé. L'ion K, ainsi qu'il a été constaté plus haut, de même que l'anion (NO^3) n'ayant aucune action.

L'acide arsénique en quantité notable agit dans le même sens mais d'une façon beaucoup moins appréciable :

20 cc. MnO^4K (N/10), 4 cc. SO^4H^2, Dilution : 100 cc.

As^2O^5 (mol. mgr.).	0,000	0,013	0,065	0,130	0,652	1,305	2,610
As^2O^3 correspt (cc).	14,7	14,7	14,7	14,7	14,65	14,45	14,4
	↓ (Mn^3O^4)						

L'addition de sulfate manganeux conduit jusqu'au bioxyde de manganèse :

	20 cc. MnO^4K, 4 cc. SO^4H^2. Dilution : 100 cc.					
SO^4Mn (mol. mgr.) ...	0,000	0,418	0,836	1,254	1,672	2,508
As^2O correspond^t (cc.).	14,7	13,4	12,8	12,3	12,1	11,8 (?)
	↓	↓			↓	
	(Mn^3O^5)	(Mn^6O^{11})			MnO^2	

Le degré d'oxydation du composé obtenu semble même dépasser le bioxyde, mais il faut remarquer que le virage devient de moins en moins net à mesure qu'augmente la proportion de sulfate manganeux ajouté. La solution se trouble alors très rapidement et les deux derniers chiffres n'ont été conservés qu'à titre d'indication.

Je rappelle enfin qu'en liqueur neutre et en présence de sulfate de zinc, Kühling obtient le bioxyde de manganèse comme terme de réduction.

L'influence d'autres sels tels que les sulfates de nickel et de cuivre n'a pu être examinée avec rigueur en raison de leur propre coloration qui masque le virage. Ils semblent cependant augmenter la proportion de bioxyde formé.

Par contre, ni le sulfate d'alumine, ni le sulfate de magnésie n'ont produit la moindre action.

Ainsi les probabilités annoncées par l'étude de l'influence et de l'acidité sont devenues des certitudes. L'oxyde obtenu par réduction varie et varie d'une manière *absolument continue* selon les circonstances de sa formation. Il devient donc impossible de lui attribuer la formule d'un oxyde défini quelconque. Ce n'est que dans certaines conditions *bien déterminées* qu'il peut prendre les formes (Mn^6O^{11}) ou (Mn^3O^5), commodes pour des calculs d'analyse mais auxquelles, il faudrait bien se garder d'accorder le caractère d'un nouvel oxyde de manganèse.

Nouveau mode de formation de la liqueur verte.

Cette série continue de composés dérive nécessairement d'un oxyde bien défini quelconque. Il y a tout lieu de penser jusqu'à présent que c'est le bioxyde qui lui donne naissance puisque c'est à ce terme qu'on aboutit en faisant varier les circonstances de la réduction et que, d'autre part, on connaît les difficultés d'obtenir MnO^2 pur.

Cette supposition se trouve confirmée dans l'étude suivante où on a pu reproduire par un autre procédé la liqueur verte.

On dissout un mélange d'environ 2 gr. de permanganate et 6 gr. d'arséniate alcalin dans quelques cc. d'eau, puis on y ajoute peu à peu 6 à 8 cc. d'acide sulfurique pur. On observe d'abord un violent dégagement d'oxygène, parfois de vapeurs d'acide permanganique lorsque la solution s'échauffe trop rapidement et l'on obtient une

solution verte (1). La coloration se conserve lors que la solution est diluée à 300 ou 400 cc. Une addition suffisante d'acide la fait virer au rose. Enfin, abandonnée au repos ou chauffée, elle se trouble et précipite mais moins rapidement que la liqueur de réduction, en raison probablement de la grande différence de concentration.

En fait cette solution offre tous les caractères de celle qui avait été obtenue par l'action de l'acide arsénieux sur le permanganate de potassium en milieu sulfurique.

Cependant l'analyse a montré que le Mn y existe à l'état tétravalent.

Sur une première série de prélèvements on a dosé l'oxygène disponible en sus de MnO; une seconde série servait à déterminer la quantité de manganèse contenue dans la liqueur.

Afin d'éviter les erreurs inhérentes à chaque méthode on a employé plusieurs procédés de dosage du manganèse.

a) Précipitation au brome et à l'ammoniaque-titration de Mn^6O^{11}.

b) Même précipitation, mais réduction de l'oxyde dans un courant d'hydrogène et pesée de MnO.

c) Réduction par l'eau oxygénée, séparation de l'arsenic et dosage du manganèse par la méthode Knorre modifiée (2).

d) Réduction par H^2O^2, séparation de l'arsenic et précipitation du manganèse sous forme de sulfure. Pesée de Mn^3O^4 obtenu par calcination.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

Solution I.

Prise d'essai	Mn contenu dans la prise d'essai (moyenne)	Oxygène allié pour former MnO	Réducteur brûlé par le suroxyde	Oxygène disponible
10 cc.	14mgr,2	4mgr,12	5,239	4mgr,24
10............			5,389	
10............			5,289	

Solution II.

10 cc.	22mgr,59	6mgr,55	8,02	6mgr,12
10			8,08	
10.......... ...			7,97	

(1) Franke, *Journ. prakt. Chem.* (2), 1887, t. 26, p. 31, avait déjà obtenu une solution verte en dissolvant du permanganate dans l'acide sulfurique concentré.

(2) Nicolardot, Geloso et Réglade, *Ann. de Chim. Anal.*, 15 mars et 15 avril 1922.

Les rapports en poids de l'oxygène disponible à l'oxygène allié sont, dans les deux solutions :

$$\frac{4,24}{4,12} = 1,029 \qquad \frac{6,42}{6,35} = 0,980$$

et la composition de l'oxyde s'exprime par la formule :

$$MnO^{2,005} \quad \text{ou} \quad MnO^2$$

Le dépôt abandonné par la liqueur a été soumis à l'analyse. Après l'avoir filtré et soigneusement lavé, on le séchait sur de la porcelaine dégourdie dans le vide. Il prend alors un aspect noir et brillant.

La substance dissoute dans HCl étendu était séparé de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. On précipitait alors le manganèse par le sulfure d'ammonium en milieu ammoniacal et pesait après calcination l'oxyde salin Mn^3O^4.

On a trouvé que 100 mgr. contenaient 32^{mgr},88 de Mn, soit 9^{mgr},54 d'oxygène allié. Un dosage oxydimétrique effectué sur une autre prise a donné 10^{mgr},06 d'oxygène disponible. La formule de l'oxyde est donc : $MnO^{2,05}$ ou MnO^2.

C'est-à-dire que la phase solide renferme le même oxyde que la solution.

La substance noire contient en outre de l'arsenic.

Une analyse complète effectuée sur un autre échantillon ayant subi les mêmes préparations a donné les résultats suivants :

Mn 0/0......	35,99	(au lieu de 32,38 0/0 trouvés précédemment)
As 0/0.......	28,05	
S 0/0........	traces	
O total......	35,94	

La phase solide ne contient pas d'acide sulfurique et sa composition en outre, varie avec les échantillons, ce qui montre immédiatement qu'on ne se trouve pas en présence d'un composé défini.

Nature colloïdale de la solution verte. Rôle de l'adsorption.

Le problème ne serait qu'en partie résolu si on se bornait à constater que le composé de réduction n'est pas un oxyde nouveau et que la formule (Mn^3O^5) ne doit être retenue que *pratiquement* et pour la commodité des calculs analytiques.

Il faut maintenant expliquer la nature spéciale de cette substance, variable, sans solution de continuité, avec les circonstances de sa formation.

En passant en revue les caractères distinctifs de cette solution, nous remarquons que :

Sa coloration étrange est tout à fait différente de celle observée jusqu'à présent pour les sels de manganèse en solution acide.

Elle se trouve dans un état instable, de transformation permanente. Son aspect dépend en particulier de son *âge* sans qu'on

puisse invoquer d'action extérieure, puisque le précipité qu'elle laisse spontanément déposer se forme aussi bien à l'air que dans une atmosphère d'hydrogène, de gaz carbonique ou d'azote.

On fait aisément varier sa constitution première à l'aide de différents facteurs et en particulier en opérant la réduction en présence de sels étrangers.

Il y a là une analogie frappante avec les observations effectuées sur les précipités de bioxyde de manganèse. Ceux-ci ne sont jamais purs et se présentent sous la forme d'un *mélange* d'oxydes : (80 MnO^2,MnO) par exemple. Leur constitution d'ailleurs varie selon les circonstances de leur formation. S'ils sont précipités au sein d'une solution contenant des substances étrangères, telles que les sulfates de fer par exemple, de nickel, de cuivre, etc.. le manganèse divalent est déplacé (1) tandis que le précipité adsorbe l'hydrate du métal (2).

On peut même, avec une grande concentration de sel étranger aboutir au degré d'oxydation correspondant au bioxyde pur. Remarquons que là encore, la variation se fait de manière continue et qu'on obtient tous les degrés d'oxydation depuis *le mélange* primitif jusqu'au bioxyde. Les courbes de déplacement du manganèse divalent se présentent sous le même aspect. dans les deux cas.

Entre ces deux phénomènes étudiés il n'y a donc qu'une différence d'ordre de grandeur à l'avantage du composé obtenu par réduction. On a tout lieu de croire que dans la liqueur verte l'oxyde ne se trouve pas à l'état de solution, mais sous une phase analogue à l'état solide, quoique beaucoup plus dispersée afin d'expliquer son activité plus grande.

Il ressort de cette discussion que la liqueur verte doit être une *solution colloïdale de bioxyde de manganèse.*

Bien que cette conclusion s'impose et explique les caractères de la solution étudiée tels que : coloration, transformation spontanée, variation continue de sa constitution, la liqueur se présente sous une apparence trop limpide, trop transparente, pour qu'on puisse admettre la nature colloïdale sans en chercher des vérifications.

Les preuves sont multiples.

La formule même que nous avons été conduit à proposer pour représenter l'oxyde obtenu est analogue à la composition attribuée aux colloïdes.

On sait qu'une *micelle* n'est pas un corps pur mais renferme toujours, en plus ou moins grande proportion, une impureté dissimulée. C'est ainsi que si on veut représenter un colloïde par une formule, il faut lui donner les compositions :

$$MS,nH^2S \qquad M^2O,nMCl\ldots \text{ etc.}$$

où M représente un métal et n un coefficient variable selon les conditions de formation du colloïde.

(1) NICOLARDOT, GELOSO et RÉGLADE, *C. R.*, 1920, t. **170**, p. 808.
(2) GELOSO, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1269.

Ainsi le colloïde d'hydrate ferrique provenant du chlorure peut se representer par la formule :

Fe^2O^3,nFe^2Cl^6 dans lequel n varie depuis 1,5 jusqu'à 1,800.

Si l'on cherche à mettre seul en évidence, le degré d'oxydation du fer, dans le cas par exemple ou $n = 1/4$, on trouve :

$$Fe^5O^7 \quad \text{ou} \quad 2Fe^2O^3,FeO$$

En dehors des colorations imprévues (1) des colloïdes, leurs spectres d'absorption se présente en général différemment de celui des cristalloïdes. Il consiste le plus souvent en une large bande couvrant la moitié du spectre ou davantage.

La liqueur verte soumise à cet essai absorbe toutes les radiations du violet au jaune. La bande noire s'étend jusqu'à la radiation de longueur d'onde $0^{\mu},490$ environ.

On a opéré dans cette expérience avec une solution contenant à peu près 27 mgr. de Mn dans 100 cc. et la solution verte a été examinée immédiatement après sa formation.

Enfin on a observé que malgré sou apparente limpidité, la solution verte offre le phénomène très net d'*hétérogénéité optique*.

Elle diffuse la lumière provenant d'une source très intense et cette source est polarisée comme on peut le voir en l'observant à travers un nicol analyseur.

Composition de la micelle.

La première idée serait de lui attribuer la formule : $2MnO^2MnO$, mais il deviendrait alors difficile d'expliquer la présence de quantités importantes de sulfate manganeux dans la solution, après la coagulation.

En outre l'étude des colloïdes montre que cette représentation ne saurait répondre à la réalité.

On sait en effet que l'impureté d'une micelle provient d'un composé soluble. Il en résulte qu'il s'établit toujours, pour ce composé, un équilibre de répartition entre la phase liquide et la phase dispersée. Le liquide intermicellulaire doit donc contenir en solution une partie du manganèse divalent. On en a du reste constaté l'existence.

Le colloïde obtenu aurait alors pour expression :

$$nMnO^2MnO$$

où n est exprimé par un nombre très supérieur à 2.

L'équilibre de répartition, d'ailleurs, peut être modifié si on agit sur un de ses facteurs. C'est ainsi qu'en ajoutant du sulfate manganeux à la solution, avant la réduction, le colloïde trouve son milieu protecteur et emprunte à la solution elle-même l'impureté

(1) J. DUCLAUX, Les colloïdes.

nécessaire à son existence, sans que cette impureté ait besoin de se former aux dépens du manganèse tétravalent.

Ceci explique parfaitement pourquoi, en présence de sulfate de manganèse, le degré d'oxydation augmente et tend vers celui du bioxyde.

Le résultat est le même si la réduction est effectuée en présence de sels étrangers ; le colloïde adsorbe une partie des sels solubles. Il y a là, en quelque sorte, déplacement du manganèse divalent et le degré d'oxydation augmente.

Enfin, et si la solution est abandonnée au repos, le colloïde évolue naturellement vers un état de plus grande stabilité et la précipitation se produit. La composition de la phase solide est bien entendu différente de celle de l'hydrosol. Ceci est un fait expérimental applicable à tous les colloïdes.

Conclusion.

Ainsi la réaction étudiée ne conduit pas à un terme bien défini, mais le dosage volumétrique est encore possible si l'on a soin de se placer dans des conditions rigoureusement déterminées.

Il est fort probable que beaucoup de réactions n'aboutissant pas au terme normal et pour lesquelles on emploie des coefficients empiriques, sont du même type.

Cette étude montre en outre qu'il peut être dangereux d'assigner une formule complexe à des oxydes supérieurs du manganèse. Ces prétendus oxydes sont en général des composés d'adsorption dont la composition varie avec le mode d'obtention.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences de Paris.)

DÉTERMINATION
DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES
DANS LES SYSTÈMES GAZEUX

Conférence faite au Collège de France
(Laboratoire de M. le Professeur Ch. MOUREU)
le 24 janvier 1925

Par M. Georges CHAUDRON
Sous-Directeur du laboratoire de Chimie minérale au Collège de France.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. — Les réactions réversibles entre gaz ont fréquemment un gros intérêt pratique. On connaît l'importance technique des systèmes permettant la fixation de l'azote :

$$N^2 + 3H^2 \rightleftarrows 2NH^3$$

et :

$$N^2 + O^2 \rightleftarrows 2NO$$

La fabrication de l'anhydride sulfurique dépend aussi d'une réaction d'équilibre :

$$2SO^2 + O^2 \rightleftarrows 2SO^3$$

Pour l'étude du fonctionnement des gazogènes, l'utilisation des combustibles, il faut encore tenir compte de plusieurs équilibres, en particulier de celui du gaz à l'eau :

$$CO + H^2O \rightleftarrows H^2 + CO^2$$

et de ceux de la dissociation de l'eau et du gaz carbonique :

$$2H^2O \rightleftarrows 2H^2 + O^2$$

$$2CO^2 \rightleftarrows 2CO + O^2$$

Au point de vue théorique, les systèmes gazeux homogènes ont un intérêt particulier parce qu'il est possible généralement de les étudier dans un grand intervalle de température et que l'action

des forces chimiques s'y manifeste de la façon la plus simple (1).

Je m'efforcerai de montrer ici les conditions d'emploi des principales méthodes expérimentales pour la mesure des équilibres dans les systèmes homogènes gazeux. Je comparerai les résultats ainsi obtenus avec ceux calculés à partir des données thermiques, en particulier pour les recherches sur la dissociation de la vapeur d'eau et du gaz carbonique. Comme, dans ces calculs, la connaissance des chaleurs spécifiques des gaz à haute température joue un rôle capital, j'insisterai plus spécialement sur les expériences faites pour déterminer la variation de ces grandeurs avec la température.

MÉTHODES PHYSIQUES

Nous pouvons imaginer les gaz formant le système chimique à étudier enfermés dans un vase clos qui sera placé dans la zone de température uniforme d'un four; nous suivrons, à température constante, les variations de la composition du mélange à l'aide d'une méthode physique (2). Supposons, par exemple, les réactions :

$$2NO^2 \rightleftarrows N^2O^4$$

ou :

$$O^2 + 2SO^2 \rightleftarrows 2SO^3$$

Comme il y a changement dans le nombre des molécules pendant la réaction qui mène à l'équilibre, nous pouvons déterminer la composition en mesurant la variation de la pression.

Ainsi dans des expériences de Bodenstein (3) ou de Joannis (4), une ampoule de verre ou de silice fondue est placée dans un four,

(1) Par exemple, la loi d'action de masse :

$$\Sigma n \frac{dp}{p} = o$$

(p étant la pression partielle, et n le nombre de molécules de l'un des composants) s'applique à de tels systèmes avec le degré de précision des lois de Mariotte et du mélange des gaz, dont l'approximation est bien supérieure à celle des mesures d'équilibre. Si nous l'appliquons à un système où interviennent des phases solides, celles-ci n'ont pas à être représentées dans l'expression $\Sigma n \frac{dp}{p}$. Il faut toutefois remarquer que cette simplification implique une tension des corps solides constante pour chaque température ; cette condition n'est pas toujours remplie aux températures élevées, car généralement les phases solides forment alors des solutions entre elles.

(2) M. Le Chatelier (Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, 1888, p. 183) a montré qu'il était possible de calculer la dissociation de la vapeur d'eau en partant des constantes de la pile à gaz. Haber et ses élèves ont pu étendre ce calcul à des piles H^2-O^2 et CO-O^2; le verre chauffé vers 400° ou la porcelaine vers 1000° servaient d'électrolyte. (Haber, *Thermodynamik Technischer Gasreaktionen*, p. 162; Haber et Bruner, *Zeit. f. Elektrochemie*, 1904, t. **10**, p. 697).

(3) BODENSTEIN, *Zeit. phys. Ch.*, 1907, t. **60**, p. 46.

(4) J. JOANNIS, *Thèse Paris*, 1922.

elle est prolongée par un tube tordu en hélice dont les déformations sous l'influence des variations de pression sont amplifiées au moyen d'un levier optique. (*fig.* 1).

Dans le cas de la dissociation de N^2O^4, Salet (1) a pu suivre colorimétriquement la réaction.

Par la mesure des densités, on peut aussi déterminer la constante d'équilibre de ces systèmes.

Pour toutes ces déterminations, on est rapidement arrêté par la perméabilité aux gaz et la fusibilité des substances constituant les récipients. La conductibilité des gaz pour la chaleur fournit une

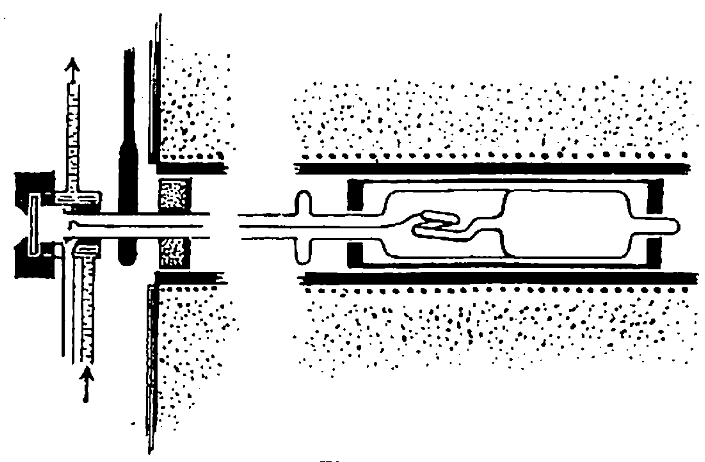


Fig. 1.

méthode échappant à ces inconvénients et permet d'étudier les systèmes gazeux aux températures très élevées. Langmuir a montré ainsi la dissociation de l'hydrogène au voisinage immédiat d'un fil de tungstène fortement chauffé.

Nous reviendrons plus loin sur ces méthodes à propos des exemples choisis.

MÉTHODES CHIMIQUES

Les méthodes chimiques, qui consistent à analyser le système en équilibre, ne peuvent être appliquées que dans le cas où il est possible de tremper très rapidement le mélange gazeux sans déplacer sensiblement l'équilibre, l'analyse ne pouvant se faire qu'à la température ordinaire. Dans le cas du système :

$$I^2 + H^2 \rightleftarrows 2HI$$

étudié par Lemoine (2), on a constaté (3) que les vitesses de réaction augmentent 10.000 fois pour une élévation de température de 200°, ceci est d'accord avec la règle générale suivant laquelle un accrois-

(1) SALET, *C. R.*, 1868, t. **67**, p. 488.
(2) LEMOINE, *Ann. Phys. Chim.* (5), 1877, t. **12**, p. 145.
(3) BODENSTEIN, *Zeit. phys. Ch.*, 1899, t. **29**, p. 295.

sement de température de 10° double la vitesse de réaction ; il en résulte que l'équilibre qui s'établit en quelques heures à 500°, demande plusieurs mois pour être atteint vers 200° ; il est alors évident que l'analyse, faite eu quelques minutes, ne troublera pas les conditions de l'expérience.

Conditions d'établissement de l'équilibre aux différentes températures (1). — La figure suivante *(fig.* 2) fera comprendre les conditions d'établissement de l'équilibre aux différentes températures. Nous indiquons en abscisses les températures et en ordonnées la valeur de la constante d'équilibre K d'un système chimique. La courbe en

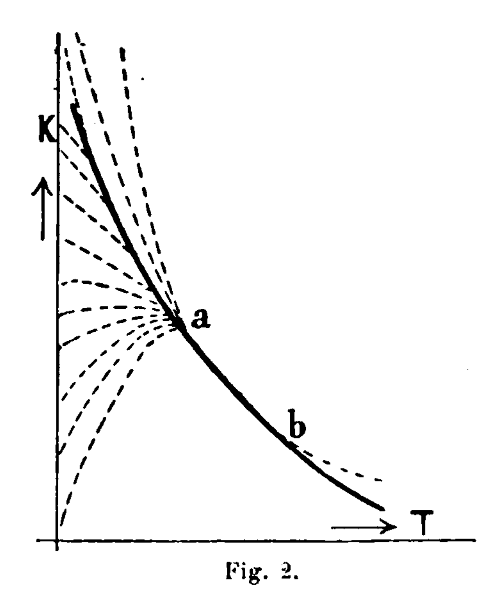


Fig. 2.

trait plein représente la variation de cette constante ; les courbes pointillées, les nombres observés. En général, les valeurs mesurées et les valeurs vraies ne se confondent sensiblement que sur une petite portion *a-b* de la courbe. La température correspondant au point *b* sera d'autant plus élevée que le mode de réfrigération adopté sera plus énergique, et la température correspondant au point *a* sera d'autant plus basse que les mesures auront été faites au bout d'un intervalle de temps plus long. Le critérium de l'exactitude sera d'obtenir sensiblement la même valeur de K en partant de mélanges gazeux représentés par des points se trouvant de chaque côté de la courbe d'équilibre.

Aux basses températures, quand la vitesse de réaction est trop faible pour qu'on puisse atteindre pratiquement l'équilibre, on peut obtenir, au moyen des deux réactions inverses, des limites entre lesquelles se trouve la valeur vraie. Nous construisons le diagramme suivant : nous portons en abscisses le temps et en ordonnées les valeurs de K, mesurées à température constante ; les deux courbes représentant les deux réactions inverses sont asymptotes

(1) Haber, *Thermodynamik Technischer Gasreaktionen*, p. 232.

à une même droite correspondant à la valeur vraie de K à la température considérée.

Résistances passives. — Dans de nombreuses expériences aux températures relativement basses, par exemple à 400° sur le système :

$$2H^2 + O^2 \rightarrow 2H^2O$$

on a constaté qu'il était possible d'atteindre très vite certaines compositions, mais qu'ensuite la réaction semblait s'arrêter. Selon Duhem, il y aurait là un véritable point d'arrêt de la réaction qu'il a appelé faux équilibre (1).

Hélier a donné le diagramme *inexact*, malheureusement encore reproduit dans les livres d'enseignement, représentant les faux équilibres et les équilibres réversibles du système :

$$2H^2 + O^2 \rightleftarrows 2H^2O$$

il porte en ordonnées (*fig.* 8) les compositions en H^2O du système

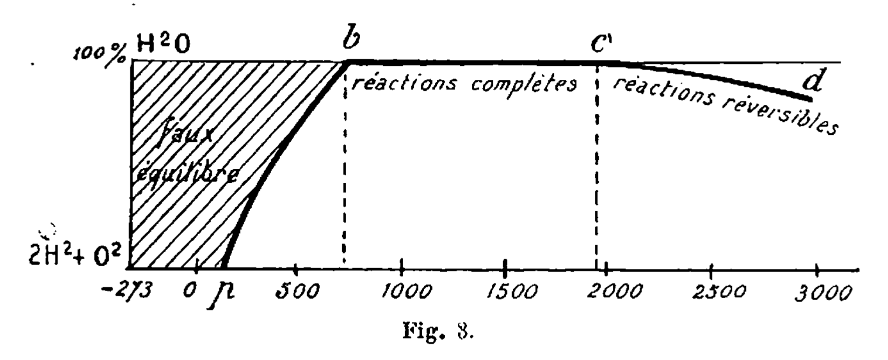


Fig. 8.

et en abscisses les températures. La courbe *p-b* représente les faux équilibres; de *b* en *c*, la réaction est totale; puis, à partir de *c*, la courbe représente les équilibres réversibles.

Or, Bodenstein, puis récemment Joannis ont étudié les vitesses de combinaison de :

$$H^2 + S \rightarrow H^2S \quad \text{(Bodenstein)}$$
$$H^2 + I^2 \rightarrow 2HI \quad \text{(Bodenstein)}$$
$$2H^2 + O^2 \rightarrow 2H^2O \quad \text{(Joannis)}$$

et leurs travaux ont permis de conclure sans aucun doute possible, que si l'expérimentateur, ayant obtenu la courbe *p-b*, avait refait ses mesures au bout d'un temps plus long, il eût obtenu une courbe *p'-b'* représentant des concentrations plus grandes en H^2O.

Le *repos chimique* observé jusque vers 500° dans la réaction $2H^2 + O^2 \rightarrow 2H^2O$ est dû aux *résistances passives* qui jouent en chimie un rôle analogue à celui qu'ont en mécanique le frottement et

(1) L'expression de faux équilibre est tout à fait vicieuse, car il n'y a rien dans ces phénomènes qui se rattache à l'équilibre chimique proprement dit; M. Le Chatelier a proposé le mot repos chimique.

surtout la viscosité; on peut comparer la marche de ces réactions à l'écoulement d'un liquide visqueux le long d'un plan incliné; la vitesse du courant s'annule seulement au moment où le liquide arrive au point le plus bas; pour un observateur peu attentif ou peu patient, l'écoulement extrêmement lent pourra paraître un état de repos.

Des corps appelés catalyseurs, dont l'action est d'ordre physique ou chimique, contribuent, comme l'élévation de température, à atténuer les résistances passives.

Remarques sur les catalyseurs. — Il est bien connu que les substances solides, métaux divisés, corps poreux, accélèrent notablement les vitesses de réaction; des recherches systématiques ont été faites pour déterminer le catalyseur donnant la vitesse maximum pour une certaine réaction. Ainsi M. Guichard (1) a étudié récemment les catalyseurs de la synthèse de l'ammoniac. Les

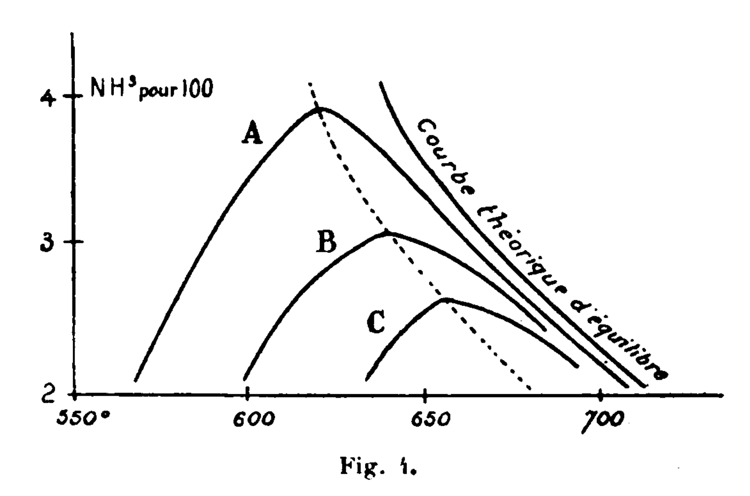


Fig. 4.

courbes de rendement obtenues (*fig.* 4) présentent des maxima, le lieu de ceux-ci se trouve au-dessous de la courbe d'équilibre; toutes conditions égales, chaque catalyseur est caractérisé par le maximum de sa courbe et la température correspondante.

Remarquons enfin que l'action des catalyseurs n'est pas entièrement comparable à l'effet d'une élévation de température ou à l'action de la lumière (2) (3); celle-ci, dans la transformation de l'oxygène en ozone par exemple, a deux effets différents: d'une part, les rayons d'une certaine longueur d'onde, transforment l'oxygène en ozone avec production de travail, d'autre part la lumière d'une autre période accélère la transformation inverse en agissant dans le sens des forces chimiques. Les catalyseurs accélèrent au contraire de la même façon les deux réactions inverses: ils ne

(1) Marcel GUICHARD, *Bull. Soc. Encouragement* (janvier-février), 1920.
(2) La lumière est un facteur de l'équilibre dans un cas très intéressant celui de la dissociation de l'acide carbonique dans les feuilles des végétaux.
(3) BAUR, *Ann. d. Phys.* (4), 1910, t. 33, p. 598.

déplacent pas l'équilibre. Leur emploi facilite donc la détermination des équilibres aux basses températures (1).

Méthodes de Sainte-Claire-Deville (2). — Revenons à la courbe figure 2, nous voyons que la détermination exacte de l'équilibre à haute température dépend de la vitesse avec laquelle on pourra tremper le système gazeux en équilibre. H. Sainte-Claire-Deville, le

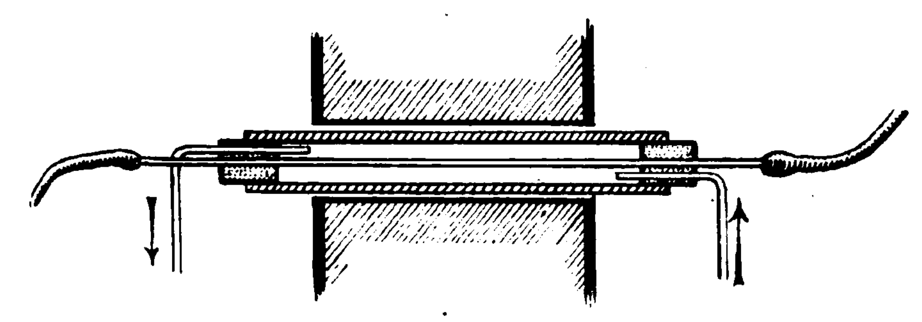


Fig. 5.

premier, a employé des dispositifs permettant le refroidissement rapide des gaz dissociés, tel le tube chaud-froid (*fig.* 5) avec lequel il montra la dissociation de l'oxyde de carbone, du gaz chlorhydrique, etc. Ses expériences sur la dissociation de CO^2 sont particulièrement élégantes, il chercha à recueillir les gaz de la combustion dans les différentes parties de la flamme d'un chalumeau

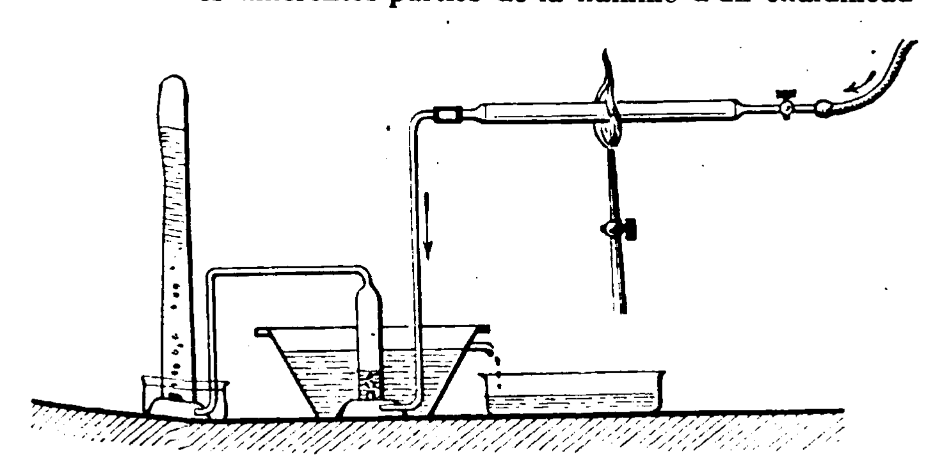


Fig. 6.

(*fig.* 6); un tube d'argent à parois minces est traversé par un courant rapide d'eau froide et il est percé d'un trou par lequel le courant d'eau entraîne les gaz. On pouvait ainsi extraire les gaz à dif-

(1) H. Le Chatelier, *Leçons sur le carbone*, 1908, p. 320. Voir Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques (*Ann. des mines*, mars, avril 1888).

(2) H. Sainte-Claire-Deville. Leçons sur la dissociation professées devant la Société chimique de France, 18 mars et 1er avril 1864.

férentes hauteurs dans la flamme et les refroidir rapidement au contact de l'eau. Du temps de Sainte-Claire-Deville, on n'avait pas de procédés exacts pour la mesure des températures élevées, c'est pourquoi il n'y a pas lieu de discuter les chiffres obtenus par ce savant. Actuellement, on pourrait mesurer la température de la flamme au moyen du couple Le Chatelier jusqu'à 1700°, et au-dessus avec un pyromètre optique (1).

Expériences de Wartenberg (2) *sur la dissociation du gaz carbonique et de la vapeur d'eau.*

Wartenberg (2) a repris l'étude de la dissociation du gaz carbonique avec l'appareil suivant : un tube est formé de deux parties de diamètres inégaux, l'une de 60 mm., l'autre de 1 mm. De cette façon la vitesse du courant gazeux est, dans la partie étroite, 1000 fois plus grande que dans la partie large. Entre *a* et *b* (*fig.* 7),

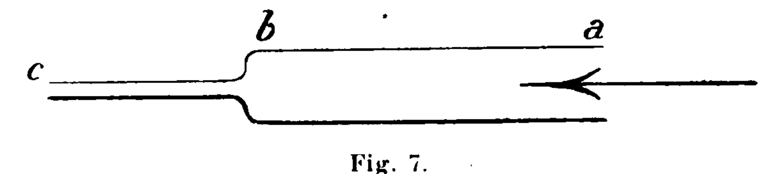


Fig. 7.

la température est celle pour laquelle nous cherchons à connaître la valeur de l'équilibre ; puis de *b* en *c*, la température s'abaisse aussi rapidement que possible. Supposons qu'au point *c* la température soit tellement basse que la vitesse de réaction devienne pratiquement nulle, deux conditions doivent être remplies pour que le mélange gazeux soit en équilibre : tout d'abord le gaz doit parcourir la distance *a b*, dans un temps assez long ; d'autre part, la période *b c* doit être assez courte pour que l'équilibre ne se déplace sensiblement plus. La première condition peut être réalisée par la longueur de cette partie du tube et son grand diamètre, on peut de plus, y placer une substance catalytique ; la deuxième condition sera satisfaite par le diamètre capillaire et le refroidissement de la partie *b-c*. Le gaz carbonique pur et sec passait dans le tube, les gaz sortants étaient analysés. Pour obtenir l'équilibre en sens inverse, on faisait passer du CO^2 dissocié à 4 0/0 par l'action d'une étincelle. Les expériences ne pouvaient être menées à bien que dans un court intervalle de température (1100° à 1200°) parce qu'au-dessus de cette température le tube devenait poreux et l'oxygène et l'oxyde de carbone recueillis n'étaient plus dans le rapport de 1 à 2; et à basse température la dissociation n'était pas assez grande pour permettre des mesures dignes de confiance (tableau 1).

Dans le cas de la vapeur d'eau (3), celle-ci se forme dans un ballon contenant de l'eau légèrement alcaline, et muni (*fig.* 8) de deux fils de platine permettant une électrolyse au moyen d'un courant dont l'intensité est connue avec précision; on avait ainsi la

(1) Burgess et Le Chatelier, *Measurements of high temperatures.*
(2) Nernst et v. Wartenberg, *Zeit. Phys. Chem.*, 1906, t. **56**, p. 548.
(3) Nernst et v. Wartenberg, *Zeit. Phys. Chem.*, 1906, t. **56**, p. 534.

TABLEAU I. — Expériences de v. Wartenberg sur la dissociation de CO^2.

T.	x 0/0 dissocié
1300°	(0,00414) calculé (*a*)
1400	0,01 — 0,02
1478	0,029 — 0,035

composition du mélange gazeux envoyé dans le tube. A la sortie,

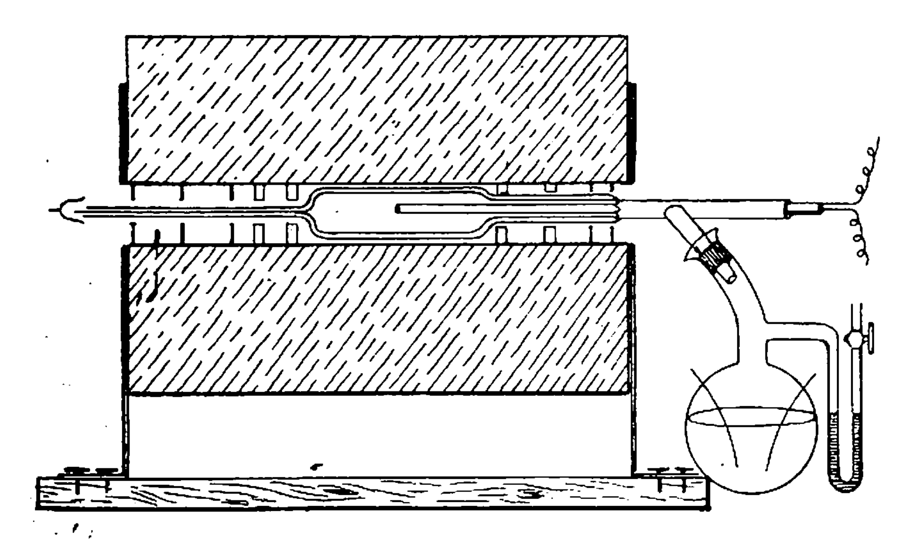


Fig. 8.

la vapeur d'eau était condensée, et les gaz $2H^2 + O^2$ mesurés. Comme dans le cas précédent, l'équilibre n'était atteint des deux côtés que dans un court intervalle de température au-dessous de 1207° (tableau II).

TABLEAU II. — Expériences de v. Wartenberg sur la dissociation de la vapeur d'eau.

T.	x 0/0 dissocié
1397°	0,0075 — 0,0080
1480	0,018 — 0,0198
1561	0,0340 — 0,0343

(*a*) Calculé à partir des mesures de Hahn sur l'équilibre du gaz à l'eau et des mesures suivantes sur la dissociation de H^2O.

Expériences de Langmuir (1). — On place un fil très fin de platine dans l'axe d'un long tube de verre (*fig.* 9), ce fil est chauffé par un courant électrique à une température que l'on calculait d'après la variation de sa résistance. Aux températures pour lesquelles la vitesse de réaction est encore très faible dans le

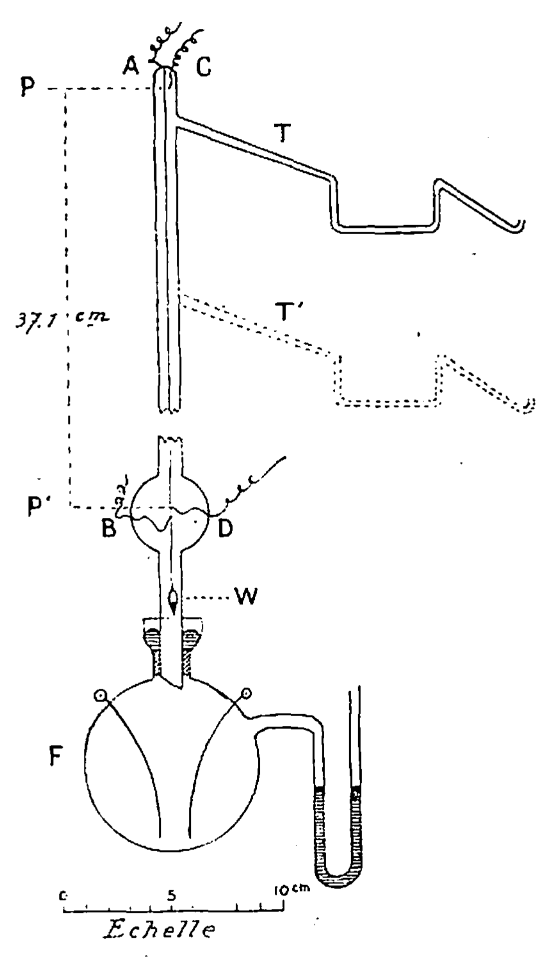


Fig. 9.

milieu gazeux, celle-ci devient extrêmement rapide à la surface du fil de platine qui sert de catalyseur. Il en résulte que l'équilibre s'établit dans le tube pour la température du fil. Vers le haut, un tube latéral T permet de recueillir les gaz ; en bas, le ballon F muni d'électrodes permet de préparer un mélange dans des proportions connues de gaz tonnant et de vapeur d'eau (2) (tableau III).

(1) Irving Langmuir, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1906, t. 23, p. 1357.
(2) Pour mesurer exactement la résistance du fil, il était nécessaire de déterminer la différence de potentiel entre deux points du fil uniformément rougi. L'appareil (*fig.* 9) était muni de 4 fils de platine A, B, C, D ; A et B servent pour amener le courant, C et D à mesurer le

TABLEAU III. — Expériences de Langmuir.

T.	x 0/0 H^2O dissocié		T.	x 0/0 CO^2 dissocié
	Appareil provisoire			
1324°.........		0,0032	1395°........	0,014 — 0,0144
1325.........		0,0033	1443........	0,025
1351.........	0,005		1481........	0,028
1360.........		0,0045	1498........	0,047
1399.........		0,0067	1565........	0,064
1386.........		0,0067		
1395.........		0,0072		
1429.........		0,01		
1457.........	0,0144			
1471.........		0,0143		
1474.........		0,0149		
1474.........	0,014			
1474.........	0,0135			
1531.........	0,027			
1537.........	0,027			
1545.........		0,0282		
1555.........		0,029		

Méthode de la paroi semi-perméable (1). — Cette méthode a été appliquée par Löwenstein à la dissociation de la vapeur d'eau. Une ampoule cylindrique de platine ou d'iridium (*fig.* 10) est munie

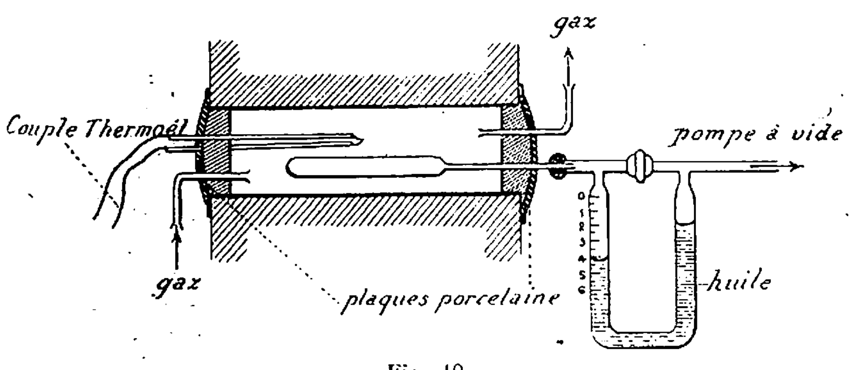


Fig. 10.

d'un capillaire également en platine en communication avec un manomètre ; l'ampoule est placée dans un tube où arrive la vapeur

voltage entre P et P'. Quand le fil rougissait sous l'action du courant électrique, la température, à en juger par l'intensité de la lumière émise semblait parfaitement uniforme de A à B. D'après l'auteur la mesure des température était faite à 10° près.

(15) LÖWENSTEIN, *Zeit. Phys. Chem.*, 1906, t. 54, p. 715.

d'eau ; ce tube était chauffé électriquement. L'hydrogène formé par la dissociation de la vapeur d'eau diffusait à travers le platine et produisait dans l'ampoule, une augmentation de pression indiquée par le manomètre; celle-ci était la pression partielle de l'hydrogène dans le mélange (tableau IV).

TABLEAU IV. — Expériences de Löwenstein (méthode de la paroi semi-perméable)

T.	x 0/0 H^2O dissociée
1705°	0,102
1783	0,183
1863	0,354
1968	0,518

MÉTHODE DE L'EXPLOSION. — Le mélange gazeux est porté par l'explosion à une haute température (on a fait des expériences jusqu'à 3000°), mais seulement pendant un temps très court, 1/100° de seconde environ, la méthode n'est donc applicable que dans le cas des grandes vitesses de réaction; elle nécessite, comme nous le verrons plus loin, la connaissance des chaleurs spécifiques des gaz employés. Ces grandeurs peuvent être mesurées par cette même méthode en évitant la réaction de dissociation.

Variation de la chaleur spécifique des gaz avec la température. — La méthode de Mallard et Le Chatelier (1) est fondée sur la pression maximum que peut produire l'explosion d'un mélange gazeux. De cette pression, on peut calculer la température maximum obtenue par la formule suivante :

$$\frac{P_e}{P_0} = \frac{n T_e}{n_0 T_0}$$

qui est déduite des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. P_0 et P_e représentent les pressions initiales et maximum, T_0 et T_e, les températures absolues correspondantes, n_0 et n, le nombre de molécules contenues dans la masse gazeuse avant et après l'explosion. La quantité de gaz tonnant introduite dans l'appareil permet de calculer la chaleur Q produite par l'explosion.

Pour avoir les chaleurs spécifiques moyennes entre les températures T_0 et T_e, il suffit d'écrire que la quantité de chaleur Q a porté les gaz de la température T_0 à la température T_e, ΣC_r représentant la somme des chaleurs spécifiques des gaz, on a :

$$Q = (T_e - T_0)\Sigma C_r = \frac{T_0}{P_0}\left(P \cdot \frac{n_0}{n} - P_0\right)\Sigma C_r$$

(1) MALLARD et LE CHATELIER, *Ann. des Mines*, sept., déc., 1883, Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs.

$\frac{n_0}{n}$ est connu si l'on a introduit un excès de l'un des constituants du gaz tonnant, donc, si l'on connaît les chaleurs spécifiques des gaz introduits dans l'appareil sauf une, on peut la calculer; inversement la connaissance de ΣC_v permettra de calculer $\frac{n_0}{n}$ et ainsi de déterminer l'équilibre correspondant à la température maximum de l'explosion T_e. En faisant varier les quantités d'un gaz inerte ajouté au gaz tonnant, on fera varier la température maximum.

Mallard et Le Chatelier employaient une bombe cylindrique de 4 litres environ de capacité et ils allumaient le mélange gazeux par une étincelle éclatant au centre de l'appareil. Une sorte de manomètre enregistreur, fixé à la bombe, se compose d'un piston qui glisse dans un cylindre avec le minimum de frottement en entraî-

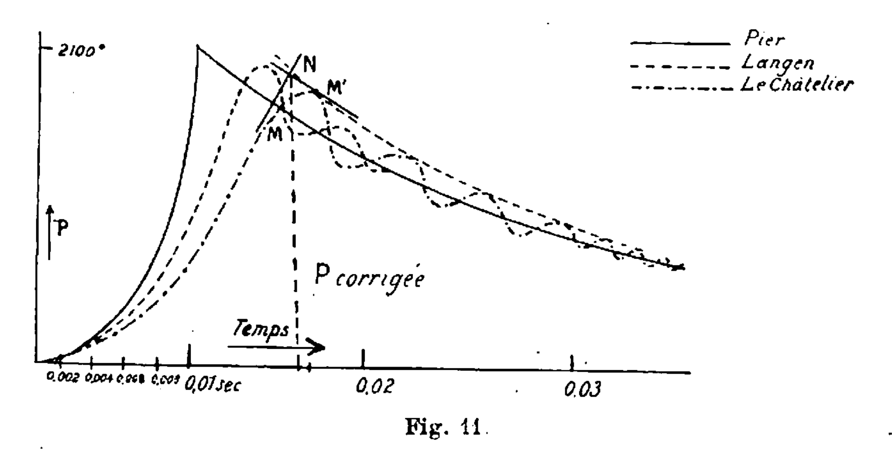


Fig. 11.

nant un stylet. Une bande de papier fixée sur un cylindre tournant rapidement, se déplace devant le stylet. On obtenait ainsi une courbe indiquant la variation de pression depuis le commencement de l'explosion jusqu'au complet refroidissement.

On obtient la courbe (*fig.* 11); en abscisses sont portées les temps et en ordonnées les pressions. La pression maximum est atteinte au bout de 1/100 seconde environ. Par suite du refroidissement produit par l'enveloppe, il faut faire une correction : on mène les tangentes aux points M et M' et l'ordonnée du point d'intersection N est la pression cherchée. Il n'est pas possible de justifier rigoureusement cette correction; pour diminuer son importance, Langen s'est servi d'une bombe sphérique d'une capacité de 34 litres. De plus, dans les travaux récents de Pier (1) et Bjerrum (2), on s'est efforcé d'avoir un appareil enregistreur obéissant aussi rapidement que possible à la variation de pression; ainsi, daus l'appareil de Pier (*fig.* 12), la chambre d'explosion avait une ouverture fermée par une membrane en tôle d'acier ondulée qui portait un miroir

(1) Pier, *Zeit. f. Elektroch.*, 1909, n° 15; *Zeit f. Elektroch.*, 1910, n° 21.
(2) Niels Bjerrum, *Zeit f. Phys. Chem.* 1912, t. 79, p. 513.

fixé par une équerre en acier, comme l'indique la figure 12; les déformations instantanées de la tôle, au moment de l'explosion, faisaient tourner le miroir autour d'un axe perpendiculaire au plan de la figure. Ce dispositif très simple devait probablement man-

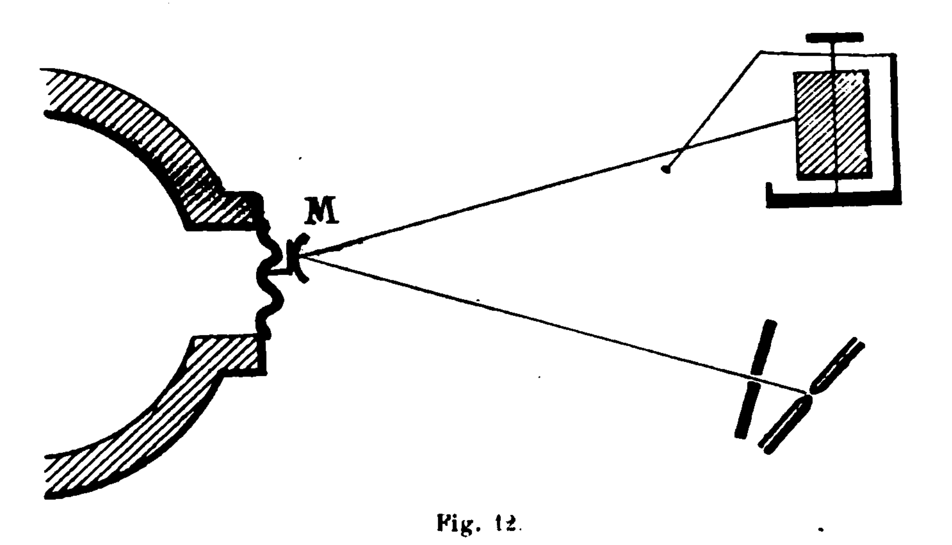


Fig. 12.

quer de fidélité; Pier, pour mettre en évidence les qualités de son appareil, a juxtaposé trois courbes obtenues dans des conditions comparables par Le Chatelier, Langen, et lui-même (*fig.* 11).

On constate que son appareil obéit plus rapidement que celui des deux autres expérimentateurs.

Les courbes d'échauffement et de refroidissement obtenues par Pier se coupent nettement, cet auteur a pensé qu'il pouvait de ce fait négliger toute correction de refroidissement (1).

Sur la figure 13 nous avons résumé les principaux résultats obtenus par Mallard et Le Chatelier en 1883, puis par Langen et Pier.

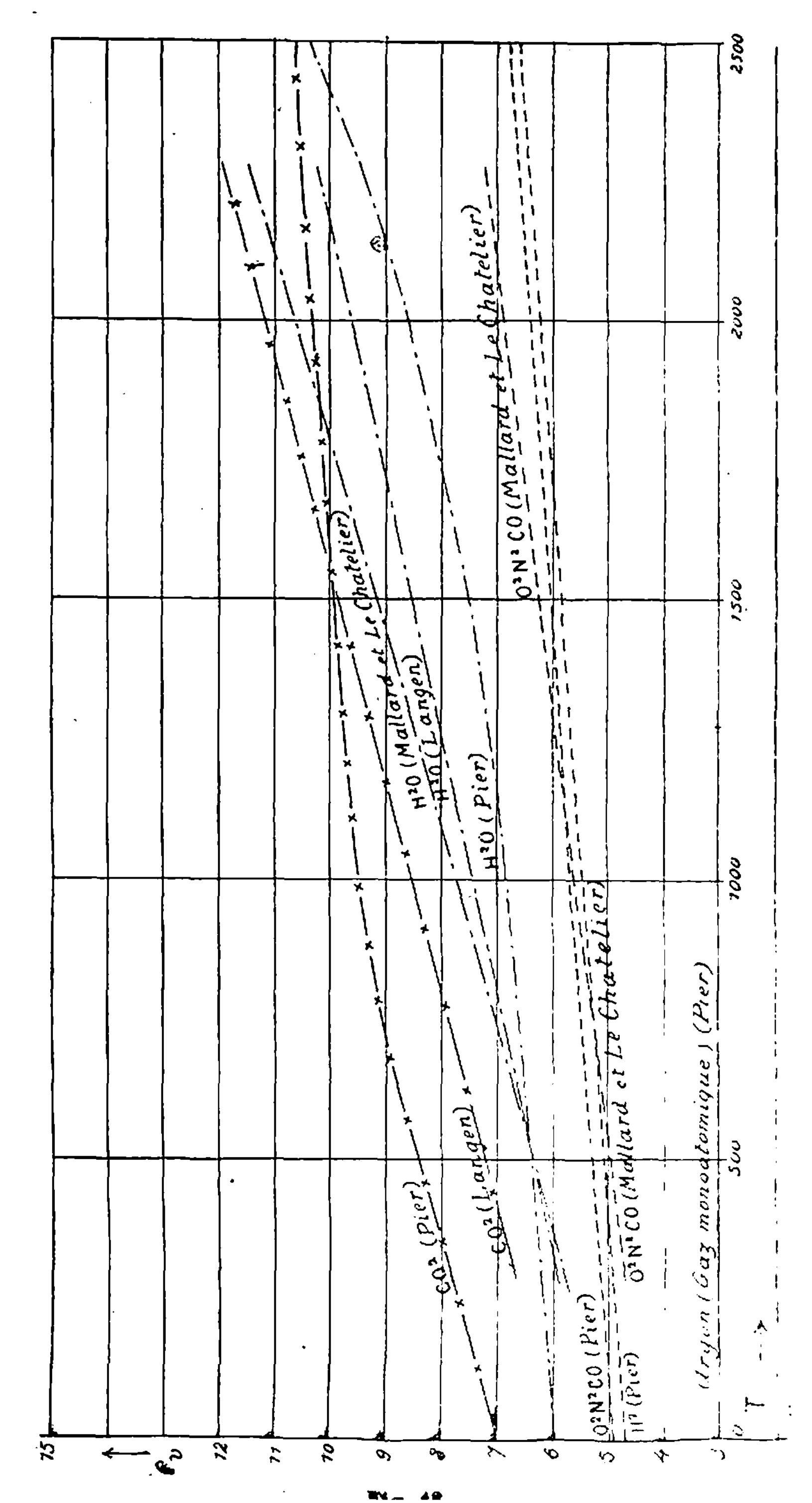
Bjerrum et Siegel (2) ont mesuré par la méthode de l'explosion les dissociations de H^2O et de CO^2, leurs nombres sont indiqués sur le tableau VI. Nous discuterons plus loin ces résultats.

Manomètre à crusher (3). On s'est servi du manomètre à crusher pour la détermination des chaleurs spécifiques. Dans cet appareil on atteint des pressions beaucoup plus élevées; la dissociation n'est donc pas à craindre. On fait exploser électriquement le mélange gazeux dans un cylindre d'acier. La pression de l'explosion écrase un petit

(1) Bjerrum a montré en opérant sous des pressions initiales variant de 1/7 d'atmosphère à 1 atmosphère, qu'il y avait lieu de faire une correction, celle-ci était inversement proportionnelle à la pression initiale. Voir *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1912, t. 79, p. 550.

(2) W. Siegel, *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1914, t. 87, p. 658.

(3) Théorie du manomètre à crusher. Voir Sarrau et Vieille, *C. R.*, 1882, p. 26, 133, 181 et 1886, p. 1054 et 1887, p. 1759, 1223.



15
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
CO2 (Pier)
CO2 (Langen)
H2O (Mallard et Le Chatelier)
H2O (Langen)
H2O (Pier)
O2N2CO (Mallard et Le Chatelier)
O2N2CO (Pier)
H2 (Pier)
O2N2CO (Mallard et Le Chatelier)
Argon (Gaz monoatomique) (Pier)
0
500
1000
1500
2000
2500
T

TABLEAU VI. — Mesures de Bjerrum (B) et Siegel (S).

Dissociation H^2O Pression 1 atmosphère.			Dissociation CO^2 Pression 1 atmosphère.	
T	(x 0/0. B)	(x 0/0. S)	T	(x 0/0. B)
2505°.......	....	1,5	2640°	21
2642.........	1,3		2879	51,7
2684.........	....	6,2	2900	49,2
2731.........	....	8,2	2945	64,7
2698....... ..	7,5		3116	76,1
2761.........	6,6			
2834.........	9,8			
2929.........	11,1			
3092.........	....	13		

cylindre de cuivre appelé crusher. En comparant la déformation du crusher avec celle produite par une pression hydraulique connue, on peut en déduire la pression explosive. Des corrections sont nécessaires parce que l'écrasement des crushers effectué par la méthode statique, ne correspond pas exactement aux efforts dynamiques produits par la combustion du mélange explosif. Il faut faire aussi une correction de refroidissement; enfin, remarquons que la chaleur spécifique moyenne d'un gaz n'est pas indépendante de la pression, pour toute ces raisons la méthode du manomètre à crusher est certainement inférieure à la précédente.

DÉTERMINATION INDIRECTE DES ÉQUILIBRES. — Il est possible de calculer un nouvel équilibre au moyen de mesures faites sur d'autres systèmes. Cette méthode est susceptible de multiples applications et permet d'augmenter considérablement le nombre des équilibres connus.

Soit l'équilibre de la réaction du gaz à l'eau :

$$CO + H^2O \rightleftarrows CO^2 + H^2$$

et K_t la constante d'équilibre à la température t.

On a :

$$K_t = \frac{(CO) \times (H^2O)}{(CO^2) \times (H^2)}$$

Or cette réaction peut être déduite des deux équilibres suivants :

$$2H^2 + O^2 \rightleftarrows 2H^2O$$

et :

$$2CO + O^2 \rightleftarrows 2CO^2$$

Les constantes d'équilibre respectives sont :

$$K'_t = \frac{(H^2)^2 \times (O^2)}{(H^2O)^2}$$

et :

$$K'_t = \frac{(CO)^2 \times (O^2)}{(CO^2)^2}$$

Si ces deux systèmes sont en équilibre entre eux, la concentration en oxygène est la même et :

$$\frac{K''_t}{K'_t} = \frac{(CO)^2 \times (O^2)}{(CO^2)^2} \times \frac{(H^2O)^2}{(H^2)^2 \times (O^2)} = K^2_t$$

la concentration en oxygène s'élimine du calcul. Nous aurons donc au moyeu de cette formule une manière de vérifier les résultats obtenus dans les différents systèmes.

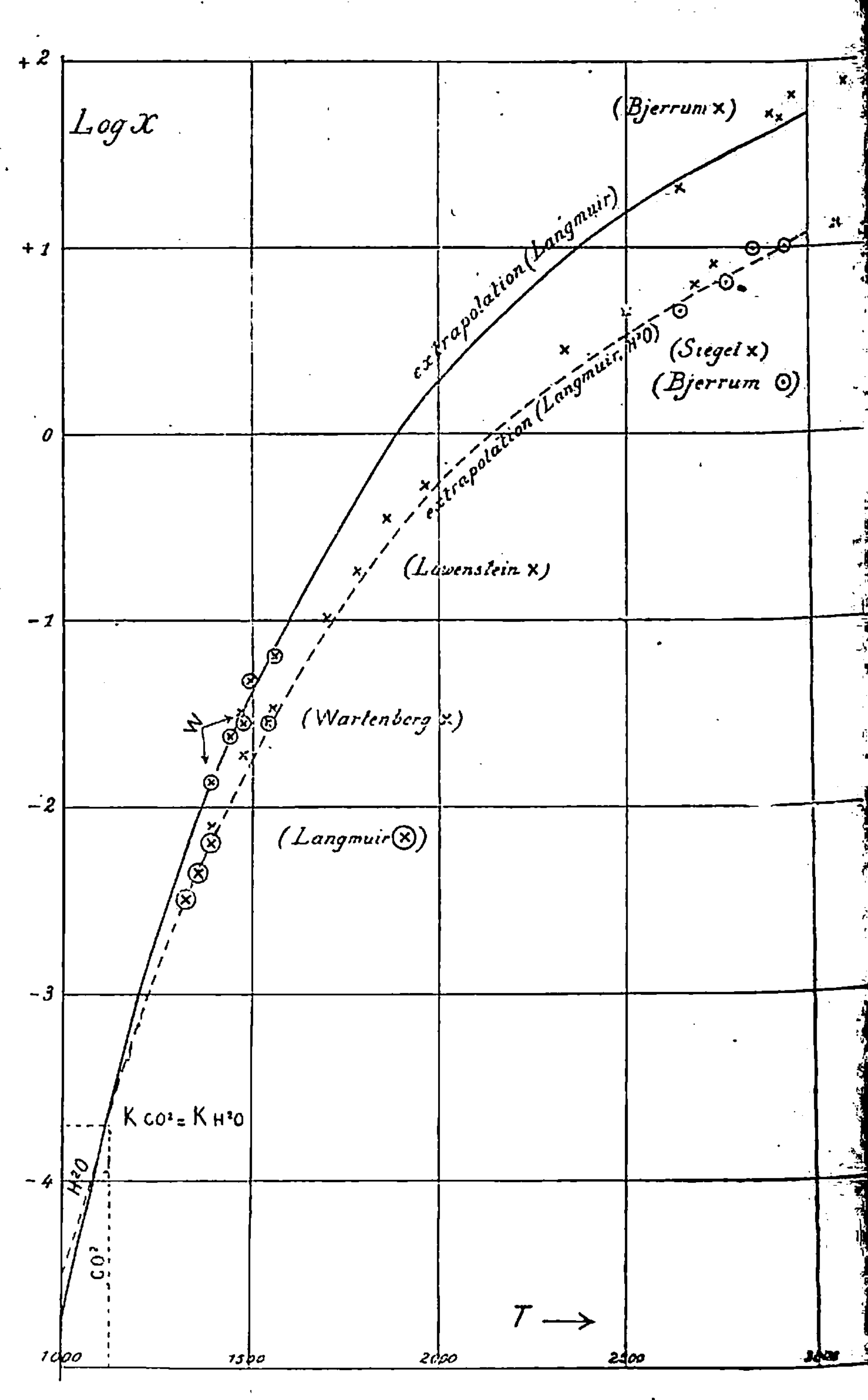
L'équilibre du gaz à l'eau a été étudié par Boudouard (1), puis par Hahn (2); ce dernier faisait passer sur un catalyseur chauffé à la température t des mélanges de CO^2 et de H^2, puis de CO et de vapeur d'eau. Sur le tableau Vil on a indiqué les résultats ainsi obtenus. Haber et Richardt (3) ont aussi fait des mesures sur cet équilibre en analysant les gaz de flamme par la méthode de Sainte-Claire-Deville, ces derniers résultats donnent un ordre de grandeur de la constante d'équilibre à haute température. Des chiffres du tableau VII, il résulte que la constante d'équilibre est égale à l'unité pour $t = 830° \pm 10°$.

TABLEAU VII. — Mesures sur l'équilibre du gaz à l'eau.

Résultats de Hahn.			Résultats de Haber et Richardt.		
t	K mesuré	K calculé	*t*	K mesuré	K calculé
686°....	0,534	0,52	1190°...	2,4	2,9
786.....	**0,840 ± 0,032**	0,82	1280....	2,3	2,9
886.....	**1,197 ± 0,011**	1,19	1370....	3,2 — 3,3	3,3
986.....	**1,57 ± 0,026**	1,60	1386....	3,6	3,4
1005.....	1,62	1,65	1500....	3,6 — 4,2	3,9
1086.....	1,956	2,04	1525....	4	3,97
1205.....	[2,126]	2,60			
1405.....	(2,49)	3,48			

Sur la figure 14 nous voyons que les courbes de dissociation de CO^2 et H^2O se coupent vers $T = 1130° \pm 25°$, donc, à cette température l'eau et le gaz carbonique ont la même constante d'équilibre,

(1) BOUDOUARD, *Thèse Paris*, 1901.
(2) HAHN, *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1903, t. 44, p. 513.
(3) HABER, *Thermodynamik technischer Gasreaktionen*, p. 310.



+2
+1
0
-1
-2
-3
-4
Log X
(Bjerrum ×)
extrapolation (Langmuir)
extrapolation (Langmuir, H²O)
(Siegel ×)
(Bjerrum ⊙)
(Lœwenstein ×)
(Wartenberg ×)
W
(Langmuir ⊗)
K CO² = K H²O
H²O
CO²
T →
1000
1500
2000
2500
3000

Fig. 14.

et la constante du gaz à l'eau est alors égale à 1 d'après la formule établie plus haut :

$$\frac{K_t''}{K_t'} = K_t'$$

Une autre conséquence de la rencontre des courbes de dissociation de CO^2 et de H^2O, est l'égalité des pouvoirs réducteurs de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène à cette température. Ainsi, considérons les équilibres (1) :

$$FeO + H^2 \rightleftarrows Fe + H^2O$$

et :

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO^2$$

Les courbes d'équilibre de ces deux systèmes devront aussi se couper à cette même température. C'est ce qui se vérifie sensiblement dans nos expériences (*fig.* 15). Ces dernières considérations montrent un assez bon accord entre les mesures faites sur ces différents systèmes.

Loi de l'équilibre dans les systèmes gazeux. — Cette loi peut s'écrire :

$$\frac{1}{AR}\int \frac{Q_p dT}{T^2} + \Sigma n \log_e P + \log_e \frac{C_1^{n_1} . C_1'^{n'_1} \ldots}{C_0^{n_0} . C_0'^{n'_0} \ldots} = C^{te}$$

Dans le cas où la variation de chaleur Q_p est négligeable dans l'intervalle de température où se fait l'intégration, il vient :

$$-\frac{Q_p}{ART} + \Sigma n \log_e P + \log_e \frac{C_1^{n_1} . C_1'^{n'_1} \ldots}{C_0^{n_0} . C_0'^{n'_0} \ldots} = C^{te}.$$

Pour déterminer la constante, il suffit d'une expérience où l'on mesurera P, T, C_0, C_0'... etc.

La connaissance de cette loi a permis de calculer les équilibres dans un grand nombre de cas où les mesures n'ont pas été faites, ou ne pourront jamais l'être par suite d'impossibilités expérimentales. Elle ne donne pourtant qu'un ordre de grandeur, mais c'est très suffisant dans de nombreuses applications. L'interprétation des expériences à haute température que nous venons de citer a conduit les auteurs à introduire le développement de Q en fonction de la température.

Variation de la chaleur de réaction avec la température. — Si nous appelons Q_0 et Q_T les chaleurs de réaction au zéro absolu et à la température T, $C^{(0,T)}$ et $c^{(0,T)}$ les chaleurs spécifiques moyennes de chaque membre de l'équation chimique, on sait que :

$$Q_T = Q_0 + T(C^{(0,T)} - c^{(0,T)})$$

(1) G. Chaudron, *Ann. Chim.*, 1921, 13-5.

C'est cette expression de la chaleur de réaction en fonction de la température que l'on introduit dans l'équation d'équilibre, l'amé-

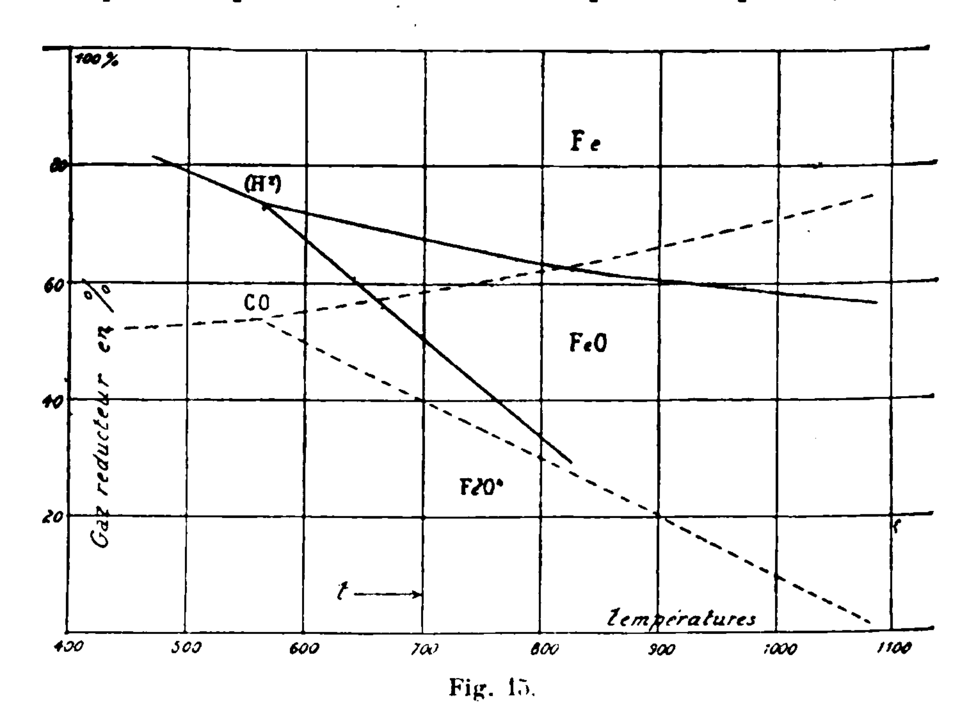


Fig. 15.

lioration de la formule établie ainsi, dépend de la précision avec laquelle on connaît $C - c$:

Calcul de Q (T) *dans le cas de la réaction du gaz à l'eau.* — Q est connue à 100 calories près à partir des deux données suivantes :

$$H^2 + \frac{1}{2} O^2 = H^2O + 58000 \ c$$

$$CO + \frac{1}{2} O^2 = CO^2 + 68000 \ c$$

$$CO^2 + H^2 = CO + H^2O - 10000 \ c$$

Cette chaleur de réaction varie de la quantité $C - c$ pour une variation de température de 1° :

$$C - c = (C_{CO^2} + C_{H^2}) - (C_{CO} + C_{H^2O})$$

Les chaleurs spécifiques de H^2 et de CO sont sensiblement les mêmes, et l'expression se réduit à :

$$C - c = C_{CO^2} - C_{H^2O}$$

Sur le tableau suivant, nous indiquons les valeurs de $C_{CO^2} - C_{H^2O}$ trouvées par les différents auteurs (voir tableau VIII).

TABLEAU VIII.

T		1500°	1700°	1900°	2100°
$C_{CO^2}-C_{H^2O}$ mesuré.	Mallard et Le Chatelier......	1,68	1,8	2,08	2,28
	Langen....................	1,23	1,34	1,4	1,5
	Scbreber..................	1	1,15	1,3	1,4
	Pier......................	1,7	2,4	2,5	2
(Calculé)	Haber.....................	1,37	1,76	2,15	2,54

L'observation du tableau VIII nous montre que les formules d'extrapolation contenant ces données n'inspireront pas une grande confiance.

Haber (1) a proposé une formule pour extrapoler les résultats de Hahn : le développement de la chaleur de réaction en fonction de la température donne pour la formule d'équilibre, si l'on se limite à deux termes :

$$ART \log_e K = -Q_0 + aT \log_e T + bT^2 + C^{te}$$

Les valeurs trouvées pour les chaleurs spécifiques par les auteurs précédents donnent pour la constante, des valeurs variant entre 10 et 15. Haber, en écrivant que cette constante est nulle (2), prenant $Q_0 = 9650$ c. et se servant pour K des valeurs de Hahn, trouve :

$$C_{CO^2}-C_{H^2O} = -1,55 + 0,00195\,T$$

expression qui donne les valeurs de la dernière ligne du tableau VIII.

La formule d'équilibre est alors :

$$ART \log_e K = -9650 + 1,55 \log_e T - 0,00195\,T^2$$

(1) HABER, *Thermodynamik Technischer Gasreactionen*, p. 143.

(2) On sait que la constante d'intégration de l'équation d'équilibre peut être calculée, d'après Nernst, au moyen de la relation :

$$c = \Sigma n \,.\, i$$

i étant la constante chimique de chaque gaz, Σn la variation du nombre des molécules gazeuses pendant la réaction.

Nernst et ses élèves ont donné les constantes chimiques suivantes pour les différents gaz :

$He = 0,6$	$O^2 = 2,8$	$HCl = 3$	$H^2O = 3,6$
$H^2 = 1,6$	$CO = 3,5$	$NO = 3,5$	$NH^3 = 3,3$
$N^2 = 2,6$	$Cl^2 = 3,1$	$CO^2 = 3$	$SO^2 = 3,3$

Pour un grand nombre de gaz, cette constante est sensiblement égale à 3. L'invariabilité de ces constantes chimiques n'est pas encore prouvée expérimentalement, par suite de l'inexactitude des déterminations faites sur les chaleurs spécifiques des gaz. La formule de Nernst : $\log K = \frac{-Q_p}{4,57\,T} + \Sigma n\, 1,75 \log T + \Sigma n.i$ où Q_p est la chaleur dégagée à pression constante à la température ordinaire, permet de calculer d'une façon très approchée un équilibre à partir des seules données thermiques.

Les valeurs de K ainsi calculées sont reportées sur le tableau VII et s'accordent bien avec les expériences de Haber et de Hahn.

Dans le cas présent il est évidemment plus logique de calculer la différence $C_{CO^2}-C_{H^2O}$ à partir des expériences plutôt que de faire l'opération inverse.

Discussion de l'ensemble des résultats sur la dissociation de CO^2 et de H^2O.

Sur le diagramme figure 14, nous avons reporté les mesures des différents auteurs.

Dans le cas du gaz carbonique, les seules mesures à haute température que l'on pourrait comparer avec les résultats des formules d'extrapolation sont celles de Bjerrum, malheureusement une discussion de Siegel *(loc. cit.)* démontre l'existence d'une incertitude de 400° sur ces nombres.

Dans un intervalle de température considérable (de 1000° à 3000°) on a fait un assez grand nombre de mesures sur la dissociation de H^2O ; il semble bien que, dans ce cas, on puisse les utiliser pour vérifier les formules d'extrapolation. A partir de leurs expériences et des données d'Hoiborn pour les chaleurs spécifiques, Nernst et Wartenberg, puis Langmuir ont proposé des formules s'accordant avec les expériences à 75° près vers 1700° et à 150° vers 2500°.

Avec les chaleurs spécifiques de Langen et de Pier, on obtient encore des nombres qui ne dépassent pas beaucoup non plus la la limite des erreurs expérimentales. Siegel a proposé une nouvelle formule qui retrouve avec beaucoup de précision la plus grande partie des résultats expérimentaux, mais il modifie encore une fois complètement la loi de la variation de la chaleur spécifique de la vapeur d'eau. Après tant de contradictions entre des auteurs qui suivent les mêmes techniques expérimentales, ces derniers résultats, pour donner entièrement confiance, auraient besoin d'être confirmés.

Nous n'avons donc pas de guide théorique certain pour l'interprétation des équilibres gazeux à hautes températures, ce qui serait d'autant plus précieux que la réaction principale peut être troublée par des réactions secondaires.

Dissociation moléculaire. — Parmi ces réactions, mentionnons la dissociation des molécules en atomes. Soit par exemple le système :

$$I^2 + H^2 \rightleftarrows 2HI$$

Nous savons par les expériences de Crafts et Meïer que la dissociation de l'iode en atomes sous la pression atmosphérique atteint 25 0/0 à 1043° — 50 0/0 à 1275° et 73 0/0 à 1468°. Nous devrons donc tenir compte de la réaction :

$$2I + H^2 \rightleftarrows 2HI$$

qui, dès 600°, produit dans l'équilibre précédent une anomalie sensible.

A plus haute température, l'hydrogène, l'oxygène se dissocient également en atomes. Langmuir (1) a étudié les équilibres :

$$H^2 \rightleftarrows 2H$$

Il indique pour l'hydrogène dissocié les chiffres suivants :

T	x		T	x	
	P = 760mm	P = 1mm		P = 760mm	P = 1mm
	0/0	0/0		0/0	0/0
2300°.......	1.45	2.28	2900°.......	10.5	91
2500........	3.4	5.7	3100........	17	96
2700........	6.1	7.9	3300........	25	98.5

Nous voyons donc que, si les résultats obtenus par la méthode de conductibilité des gaz de Langmuir sont exacts, les réactions entre atomes jouent un rôle prépondérant aux très hautes températures.

La méthode de l'explosion donnerait, d'après Langmuir, une nouvelle preuve de dissociation de l'hydrogène ; l'effet de la dissociation suivant ses calculs augmenterait la capacité calorifique du gaz de 11 0/0 à 2850° absolus et de 2,6 0/0 à 2300° abs., chiffres qui expliqueraient les anomalies trouvées par Bjerrum et par Siegel.

Conclusions. — Nous pensons avoir mis en évidence toute la difficulté des études dans le domaine des équilibres chimiques gazeux ; malgré l'ingéniosité, la hardiesse expérimentale des chercheurs et leurs efforts considérables, le manque de précision des mesures ne permet pas encore de déduire avec certitude la loi de dissociation dans un grand intervalle de température. Comme d'autre part, les chaleurs spécifiques des gaz à haute température ne sont pas encore connues avec toute l'exactitude nécessaire, le calcul ne peut donner qu'un ordre de grandeur. C'est donc ces chaleurs spécifiques qu'il est indispensable de déterminer tout d'abord.

(1) Irving Langmuir, *Am. chem. Soc.*, 1915 ; t. 37, p. 417.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 AVRIL 1925.

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. J. Epp, F. Michel, A. Adida, C. Juillet, A. Franssen, A. T. Haehl, S. Nametkine, M. Jonescu, A. Tanarescu, V. Georgescu, l'Ecole nationale supérieure des pétroles et des combustibles liquides.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. C. Belcot, Institut de chimie industrielle, 142, Calea Mosilor, à Bucarest, présenté par MM. Gault et Ch. Moureu.

MM. Riyosei Koyama et Nenokichi Hirao, laboratoire de chimie organique à l'Université de Tohoku, Sendaï, présentés par MM. H. Nomura et V. Grignard.

M. Félix Tabernaro y Sachristan, Torrejon, 15, à Séville, présenté par MM. Ch. Moureu et Torrès.

M. Jean Archimandrite, licencié ès sciences, à Montpellier, présenté par MM. Godchot et Carriere.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Fours électriques et Chimie, publié par la Fondation E. de Rothschild, sous la direction de Paul Lebeau (*éditeur :* Les Presses Universitaires).

Rapports et discussions du premier conseil de Chimie Solvay (*éditeur :* Gauthier-Villars).

Le radium et les radio-éléments, de Maurice Curie (*éditeur :* J. B. Baillière).

L'hydrogène et les gaz nobles, de J. J. van Laar (*éditeur :* A. W. Sijthoff, à Leyde).

The Configuration of the saccharides, de J. Boeseken (*éditeur :* A. W. Sijthoff, à Leyde).

Department of Health Malaria Research Unit. Haifa, Annual Report 1923.

Deux plis cachetés ont été déposés à la date du 20 avril, l'un par M. Leroide, l'autre par M. J. F. Durand.

Sur la préparation des carbures acétyléniques vrais.

M. M. Bourguel résume la première partie de ses recherches sur l'emploi de l'amidure de sodium dans la préparation des carbures acétyléniques vrais :

1° L'amidure de sodium enlève régulièrement et facilement leurs molécules d'hydracides aux dérivés halogénés des carbures saturés et éthyléniques avec dégagement d'ammoniac ;

2° Avec les halogéuures de la forme : $R\text{-}CHX^2$, $R\text{-}CX^2\text{-}CH^3$, $R\text{-}CHX\text{-}CH^2X$, $R\text{-}CH{=}CHX$, $R\text{-}CX{=}CH^2$, on obtient le carbure acétylénique vrai parfaitement exempt de carbure bisubstitué avec un rendement de 50 à 85 0/0 ;

3° Le carbure acétylénique vrai n'est jamais libre à la fin de la réaction : il est fixé sur l'amidure en excès ;

4° Cette fixation n'a pas lieu avec formation du seul dérivé sodé du carbure acétylénique. L'action de divers réactifs des dérivés sodés le montre ;

5° Par contre, les carbures acétyléniques vrais « libres » donnent par action de l'amidure à froid le dérivé sodé ;

6° Les carbures acétyléniques « naissants » dans la réaction des halogénures sur l'amidure donnent avec l'excès de réactif un mélange, en proportion variable avec les corps, de dérivé sodé $R\text{-}C{\equiv}CNa$ et d'un composé qui pourrait être un dérivé sodammonié $R\text{-}C{\equiv}C\text{-}NH^3Na$.

Un mémoire détaillé paraît aux *Annales de Chimie*.

Autoxydation et action antioxygène. La propriété catalytique est localisée dans la partie oxydable de la molécule,
par MM. Charles Moureu, Charles Dufraisse et Pierre Lotte.

Poursuivant l'étude du mécanisme de la catalyse d'autoxydation, les auteurs sont arrivés à la conclusion que l'oxydabilité était une propriété indispensable que devait posséder toute matière prétendant à être catalyseur d'autoxydation, [catalyseur positif (action prooxygène), ou négatif (action antioxygène)], d'une part, et, de l'autre que cette propriété était peut-être suffisante pour qu'un corps pût, dans des conditions appropriées, jouer un tel rôle. En fait, la plupart des corps oxydables (environ deux cents) qu'ils ont jusqu'ici étudiés ont exercé des actions catalytiques plus ou moins marquées.

Il était naturel de supposer, à priori, que, dans la molécule du catalyseur, la propriété catalytique devait tenir surtout, sinon exclusivement, à la présence de groupements ou d'atomes plus particulièrement oxydables. C'est ainsi qu'en examinant la liste des catalyseurs, phénols, composés iodés, composés sulfurés qu'ils ont déjà présentés, les auteurs ont rapporté les actions catalytiques à l'oxydabilité de l'oxhydryle phénolique, de l'atome d'iode et de l'atome de soufre. Ils se sont naturellement efforcés de vérifier l'exactitude de cette prévision. Mais, en outre, une démonstration, en quelque sorte réciproque, a été recherchée, consistant à annihiler dans la

molécule l'oxydabilité de l'atome ou groupement présumé actif, et à déterminer, d'après l'action de la nouvelle molécule, l'effet produit par le reste de la molécule demeuré intact. On devait ainsi, du même coup, localiser la propriété catalytique et démontrer qu'elle était bien due à l'oxydabilité.

Un semblable résultat peut être atteint, pour les phénols, par éthérification. L'on sait qu'on réduit ainsi beaucoup la sensibilité de la molécule à l'oxydation; parallèlement, l'on constate l'abaissement, allant presque jusqu'à la suppression complète du pouvoir catalytique.

Lorsque l'activité est rapportée en propre à un atome déterminé, un procédé tout différent peut être envisagé. On sature l'atome spécial d'oxygène, tout en respectant le reste de la molécule, et l'on se renseigne par des essais de catalyse sur l'activité de la nouvelle molécule ainsi obtenue.

Si, en pratique, la méthode est difficilement applicable dans le cas de l'iode, parce que les composés d'oxydation obtenus sont trop aisément réductibles par le milieu autoxydable où ils se trouvent, elle constitue, au contraire, une méthode de choix dans le cas du soufre. Si, par exemple, on sature d'oxygène un sulfure organique R-S-R, la sulfone ainsi formée $R-SO^2-R$ est stable, et aussi difficile à oxyder qu'à réduire.

Les expériences ont porté sur les sulfures de méthyle, d'éthyle, de phényle, sur le diéthylmercaptol de l'acétone, sur les sulfones ou disulfones correspondantes, et sur une autre disulfone, le trional (et aussi sur le diphénylsulfoxyde), qu'on faisait agir, à la dose du centième, sur l'œnanthol, l'acroléine, l'aldéhyde benzoïque, le furfurol, le styrolène et l'essence de térébenthine. Dans tous les cas, le pouvoir catalytique, positif ou négatif, s'est trouvé considérablement abaissé, sinon annulé, par l'oxydation de l'atome de soufre.

C'est donc bien sur l'atome de soufre qu'est localisée la propriété catalytique de la molécule, et c'est bien, en outre, à l'oxydabilité de cet atome, qu'en accord avec la théorie des auteurs, doit être rapportée la dite propriété, puisque, quand on supprime l'oxydabilite, on supprime du coup l'activité catalytique.

Ainsi donc, dans un cas bien délimité, celui du soufre, se trouve établie avec certitude une *relation de causalité entre l'oxydabilité et la propriété catalytique.*

Des expériences en cours apporteront encore de nouveaux faits analogues. Mais d'ores et déjà, on voit que les preuves expérimentales qui précèdent confirment pleinement la théorie donnée par les auteurs de la catalyse d'oxydation, qui se présente ainsi comme un guide vraiment utile pour l'expérimentation.

Sur une technique analytique employée au cours d'une étude chimique du polonium.

M. Escher-Desrivières expose ce qui suit :

Le polonium étant réparti dans les matières à l'état de trace de l'ordre de 10^{-7} mgr., c'est par une méthode d'ionisation qu'il est possible d'apprécier la teneur de ces matières en substance active.

Mais le rayonnement du polonium est du type α très absorbable; la mesure directe de l'activité d'un précipité ou d'une solution ne donne aucun renseignement précis sur la quantité de polonium que contient ce précipité ou cette solution. Au contraire, si l'activité est répartie sur une lame métallique plane en couche monomoléculaire, l'intensité du rayonnement de cette lame est proportionnelle à la quantité de polonium fixée sur elle.

D'ailleurs le polonium en solution acide tend à se déposer par simple contact sur une lame d'argent plongée dans le liquide actif.

Le principe de la méthode d'analyse d'une solution de polonium est donc le suivant: le liquide étant acidifié par HCl, la matière active est recueillie par voie électrochimique sur une lamelle d'argent; le rayonnement de cette lame est mesuré par une méthode électrométrique.

L'analyse d'un précipité se ramène à celle d'une solution. Il suffit de traiter une substance pulvérulente contenant du polonium par HCl concentré et bouillant pour dissoudre l'activité, même si le support est peu soluble dans ce solvant.

J'ai observé que le dépôt du polonium sur une lame métallique n'est jamais total; un reliquat d'activité reste en solution; c'est d'ailleurs une fraction constante, dans des circonstances identiques, de la quantité totale de polonium utilisé. Mais cette fraction inférieure à 1 0/0 peut être négligée.

Le dépôt se fait également bien en milieu quasi neutre et en milieu HCl concentré, ainsi qu'en solution sodique faible; au contraire une trace de NH^3 libre dans le liquide empêche le dépôt.

Une lame active traitée par NaOH concentrée et bouillante perd la presque totalité du polonium qui la recouvre; il reste cependant fixé à la lame une activité résiduelle qui ne peut être enlevée par un traitement avec une soude vierge. J'attribue l'existence de cette activité irréductible à une pénétration partielle des atomes actifs dans le métal (Mlle Maracineauu, thèse de doctorat).

Étude sur les alcaloïdes de la fève de Calabar (XIV). Constitution de l'ésérine et des dérivés oxésériniques.

Dans leur dernière communication (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 1511, 1924), MM. Max et Michel Polonovski avaient résumé dans le schéma :

CH^3-NH | O-CO — C=[C^2H^7] — CH — C — NCH^3 NCH^3

toutes les données élucidées sur la constitution de l'ésérine.

Ils exposent actuellement les résultats de leurs recherches ultérieures, en partie publiées, il y a plus de quatre mois, dans les *C. R. de l'Acad. des Sciences* (5 janvier 1925). Tenant compte de la syn-

thèse de l'éthylphysostigmol :

H^5C^2O — C-CH^3 — CH — NCH^3

réalisée par M. Stedman, se basant sur les manières différentes de se comporter des bases ésériniques à cycle fermé et des bases méthines ouvertes (éséréthol méthine, hydro et oxéséréthol méthines) ainsi que sur la formation d'une pseudobase et sur la stabilité de cet indolinol (éséréthol méthine), ils considèrent comme plus probable la formule :

CH^3 — OCO — C — CH^2 — H^3C-NH — CH — CH^2 — NCH^3 — NCH^3

également suggérée par MM. Stedman et Barger (*Chem. Soc.*, janvier 1925), et la rapprochent de celle de l'oxyhydrotryptophane, isolé au cours de l'hydrolyse de certains protides naturels.

Ils indiquent les voies synthétiques qu'ils suivent pour apporter la preuve définitive de cette conception.

Ils reviennent à nouveau sur les preuves de la nature oxindolique des dérivés ψ-généséríniques dénommés depuis « oxésériniques », tous travaux qui ont dû échapper à MM. Stedman et Barger, complètent cette étude, notamment celle de l'oxésérolène, de son éther éthylique et de leurs produits de réduction :

CH^3 — RO — C-CH=CH^2 — CO — NCH^3 $\xrightarrow{+H^2}$ CH^3 — RO — C-C^2H^5 — CO — NCH^3

Par action de H^2O^2, en excès soit sur l'éséréthol méthine, soit directement sur les oxobases (oxésérolíméthine ou oxéséréthol méthine), les auteurs obtiennent les aminoxydes de ces derniers composés :

CH^3 — RO — C-CH^2-CH^2-N$(CH^3)^2$ — O — CO — NCH^3

Ils décrivent les propriétés de ces oxydes et de quelques-uns de leurs dérivés (chlorhydrates, éthers sulfonés).

M. H. MAZOUREWITCH a envoyé la note suivante :

Obtention des amines aliphatiques primaires par la réduction au moyen d'amalgame d'aluminium des phénylhydrazones et des oximes d'aldéhydes et cétones.

Pour obtenir, d'après la méthode de Tafel et Godschmidt, les amines aliphaliques primaires à partir des phénylhydrazones et oximes d'aldéhydes et cétones, on employait un amalgame de sodium. Pour des raisons purement pratiques j'ai employé pour la réduction de ces composés un amalgame d'aluminium facile à obtenir. De cette manière, à partir des phénylhydrazones de l'acétone, de la méthyléthylcétone, de la méthyl-propylcétone, de l'aldéhyde valérique, de l'aldéhyde isovalérique et de l'œnanthol et des oximes de l'acétone, de la méthyl-éthylcétone et de l'œnanthol, j'ai obtenu les amines correspondantes primaires. Dans la réduction des phénylhydrazones de la méthyléthylcétone, de l'aldéhyde isovalérique et de l'œnanthol, j'ai obtenu et caractérisé les produits intermédiaires suivants : diisobutylhydrazine symétrique, diisoamylhydrazine symétrique et di-heptyl-phéuylhydrazine symétrique.

Lab. de chimie organique de l'Université de Kieff, 1919-1924.

SÉANCE DU VENDREDI 8 MAI 1925.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. C. BELCOT, R. KOYAMA, N. HIRAO, F. TABERNARO Y SACRISTAN, J. ARCHIMANDRITE.

Sont présentés pour être membres titulaires :

MM. Robert BLOUIN, Daniel CHOLLET, Paul FERRERO, Charles LEFEBVRE, Robert MATTHEY, Lucien PETTE, Jean THOMAS, ingénieurs-chimistes à la Société anonyme des Matières colorantes des Produits chimiques de Saint-Denis ;

présentés par MM. G. THESMAR et FOURNEAU.

M. le Président fait part à la Société du décès de M. HALLER et donne lecture du discours qu'il a prononcé aux obsèques, au nom de la Société chimique de France et au nom de l'Académie des Sciences :

Messieurs,

La Science française perd, en M. Albin HALLER, une personnalité de premier plan. Par ses découvertes, par son enseignement, par ses écrits, par ses fonctions administratives, par son action sur les milieux universitaires et industriels, par son influence dans les

sphères officielles, par toutes ses initiatives, il a puissamment contribué aux progrès de la Chimie et de ses applications au bien-être général et aux grands intérêts de la Nation.

L'étude du camphre, qu'il aborda il y a près de soixante ans, apparaît comme l'axe de toutes ses recherches expérimentales. Malgré les travaux de maîtres célèbres, les LIEBIG, les DUMAS, les BERTHELOT, les KEKULE, le problème de la constitution chimique de cet important produit naturel, et, partant, de sa véritable fonction, restait à résoudre. Ayant obtenu le camphre cyané, il en prépara toute une série de dérivés, dont deux, l'acide camphocarbonique et l'acide homocamphorique, permettaient de régénérer le camphre. Travail fondamental, qui eut pour résultat, après que HALLER eut réussi à passer de l'acide camphorique à l'acide homocamphorique, de ramener la synthèse du camphre à celle plus simple de l'acide camphorique.

Une autre série, de même origine, fut réalisée en condensant les aldéhydes et cétoues aromatiques avec le camphre sodé. Les multiples substances ainsi mises au jour se sont prêtées à tout un ensemble de réactions, et elles ont notamment fourni, par réduction, des alcoylcamphres.

En dehors du camphre ordinaire, HALLER fut naturellement amené à s'occuper aussi des différentes variétés de camphre, ainsi que des alcools qui en dérivent, les bornéols, et à élucider leurs relations d'isomérie. Il montra que tous les camphres, naturels ou artificiels, sont chimiquement identiques et ne diffèrent que par leur pouvoir rotatoire. Il prouva qu'il en était de même des bornéols, et il émit l'opinion, aujourd'hui classique, que les isobornéols doivent être des isomères stéréochimiques des bornéols ordinaires.

L'étude de certains dérivés cyanés de la série grasse et de la série aromatique conduisit HALLER à la découverte des acides méthéniques et méthiniques, dont les propriétés, pour lors bien imprévues, lui permirent de formuler ce principe que l'accumulation de radicaux négatifs dans la molécule de méthane confère aux dérivés ainsi formés une fonction nettement acide, mais n'ayant rien autre de commun avec celle des acides carboxylés. C'est au cours de ces travaux, dont la portée théorique était manifeste, que HALLER réalisa, en collaboration avec HELD, une nouvelle synthèse de l'acide citrique.

Une méthode générale de synthèse d'une grande fécondité fut découverte par HALLER il y a une vingtaine d'années. Il montra qu'on peut, en mettant en œuvre l'amidure de sodium, former aisément des composés sodés où le métal alcalin est remplaçable par les radicaux les plus divers. Il put ainsi effectuer d'abord, avec MARTINE, la synthèse de la menthone et du menthol, et préparer dans la suite, avec BAUER et une longue série d'autres élèves, de nombreuses polyalcoylcetones, grasses ou aromatiques, molécules arborescentes qui, de nos jours, servent couramment de matières premières pour des recherches dans toutes les branches de la Chimie organique.

On doit à HALLER la découverte de l'alcoolyse, réaction suivant

laquelle les alcools, à la façon de l'eau, dédoublent, en présence d'un peu d'acide minéral, certaines molécules, comme celles des corps gras, qui donnent ainsi de la glycérine et des éthers-sels.

Rappelons encore, entre autres études, la synthèse des acides térébique et pyrotérébique (en collaboration avec BLANC), de longues recherches sur les dérivés de l'anthraquinone et des phtaléines et une synthèse du vert phtalique (avec GUYOT), l'étude des chaleurs de neutralisation de certains pseudo-acides méthéniques (avec GUNTZ), celle des propriétés optiques d'un grand nombre de dérivés de corps actifs (avec MULLER).

Comme il était naturel, de bonne heure, l'originalité des travaux de HALLER l'avait signalé à l'attention des corps savants. En 1891, alors qu'il était professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, après l'avoir été aussi à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de la même ville, il fut élu correspondant de l'Académie des Sciences et de l'Académie de Médecine. Et, dix ans plus tard, peu après sa nomination, à la mort de FRIEDEL, comme professeur de Chimie organique à la Sorbonne, il devenait membre titulaire de notre Compagnie. Naguère l'unanimité de nos suffrages le portait à la présidence de l'Académie, et nous ne nous attarderons pas à rappeler avec quelle autorité, quelle distinction et quel dévouement, il s'acquitta de cette lourde et importante fonction.

Il est superflu d'ajouter que toutes les grandes Académies d'Europe avaient tenu à honneur de s'associer notre illustre confrère.

L'homme de laboratoire, chez HALLER, fut toujours doublé de l'homme d'action. Il se fit l'apôtre d'une cause patriotique et belle entre toutes, l'union étroite de la Science et de l'Industrie, la collaboration incessante du laboratoire et de l'usine. Il s'y adonna de toute la force de sa conviction, basée sur une parfaite connaissance de l'organisation allemande et de ses succès prodigieux, ainsi qu'avec toute l'ardeur combative de son tempérament d'Alsacien. Grâce à son autorité, à sa volonté opiniâtre, à l'éloquence persuasive qu'il déploya dans ses discours, ses conférences, ses rapports, ses démarches de toutes sortes, il réussit à obtenir des pouvoirs publics et des industriels les fonds nécessaires pour la création, à Nancy, d'abord, en 1889, d'un vaste Institut Chimique, où parallèlement à celui de la Chimie pure fut immédiatement donné un enseignement pratique de Chimie appliquée, et, plus tard, d'un Institut de Chimie-Physique et d'Electrochimie. L'un et l'autre devinrent rapidement prospères. C'était la première réalisation de la décentralisation scientifique, que souhaitaient les esprits clairvoyants. Aujourd'hui, des Instituts similaires forment des ingénieurs de divers ordres, chimistes, électriciens, métallurgistes, dans nos principales Universités.

Quelques années après qu'il eût été appelé à Paris, HALLER vit s'offrir à lui une nouvelle et heureuse occasion de travailler encore au développement de l'Industrie par la Science. On lui proposa et il accepta la direction de l'Ecole Municipale de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, et l'on connaît l'essor décisif, justifiant pleinement les sacrifices consentis par la Ville-

Lumière, qu'a pris cet Etablissement modèle sous sa très éclairée et vigoureuse impulsion.

Dirons-nous ce que fut HALLER pour la Société Chimique de France? Voyant en elle l'image même de la Chimie française, il la voulait toujours plus grande et plus forte, et peu de chimistes eurent à un égal degré le souci de sa vitalité et de son avenir. Il y a communiqué la plupart de ses travaux, lesquels, avec ceux de ses élèves, constituent, dans notre *Bulletin*, un ensemble imposant de documents précieux. Que ce fût comme Président, comme Membre du Conseil, ou comme simple membre de la Société, sa sollicitude était toujours en éveil. Et il sut lui attirer des mécènes, dans quelques moments difficiles, comme, hélas ! nous en connaissons toujours.

Dirons-nous, enfin, le rôle joué par HALLER dans les Conseils du Gouvernement, et, plus particulièrement, à ce poste; effroyable de responsabilités, où il succéda à BERTHELOT, de Président de la Commission des substances explosives, pendant comme avant ou après la terrible tourmente? Ce domaine de son activité, où il s'est acquis des titres exceptionnels à la reconnaissance publique, ne saurait être ici même esquissé. Bornons-nous à marquer que HALLER, Alsacien de cœur autant que de naissance, était par là même « deux fois Français ». La guerre, il l'avait prévue, et de loin, et il ressentait une véritable angoisse devant l'imprévoyance et la quiétude générales. La bataille venue, il s'y jeta avec toute sa fougue. S'il devait y être cruellement éprouvé, du moins il eut la consolation suprême : la joie de la victoire, de sa chère Alsace redevenue terre française.

Messieurs,

L'homme que nous conduisons à sa dernière demeure nous offre un exemple magnifique de ce que peuvent une énergie persévérante et un haut sentiment du devoir alliés à une intelligence d'élite et un cœur généreux. Fils de modestes artisans, l'aîné de onze enfants, apprenti ébéniste à seize ans, ayant rencontré, encore adolescent, le « bon génie » qu'il méritait, devenu plus tard membre d'une famille illustre, ayant à son tour créé un grand nom, la carrière d'Albin HALLER a été, par les chemins rudes et tortueux de la vérité scientifique au service du bien public, une ascension continue de plus d'un demi-siècle. « Pour la Patrie, par la Science », telle pourrait avoir été sa devise. Il meurt chargé d'honneurs, entouré du respect, de la gratitude, de l'affection, de l'admiration de ses concitoyens, et après avoir porté par ses travaux, dans les contrées les plus lointaines, le renom de la Science française. Il n'est plus, mais son œuvre reste ! Il n'est plus, mais son souvenir — que la douleur de ses proches, avec l'hommage ému de notre profonde sympathie, en reçoive ici l'assurance — son souvenir vivra !

M. le Président donne ensuite lecture d'une lettre de remerciements de M[me] HALLER.

Deux plis cachetés ont été déposés, l'un à la date du 5 mai, par M. ROSSET, l'autre à la date du 7 mai, par M. GAUDION.

M. L. Bert ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 374, déposé le 1er avril 1924, ce pli est ouvert en séance. Il contient une note intituée : *Sur une méthode générale de synthèse de dérivés allylés.* L'auteur expose que le dichloro-1.3-propène réagit sur les magnésiens d'après la formule :

$$R.MgX + CH^2Cl.CH = CHCl = R.CH^2.CH^2 = CHCl + MgXCl$$

Le composé allylé $R.CH^2CH^2 = CHCl$ serait susceptible de se transformer en aldéhyde par saponification.

Le contenu de ce pli sera publié au *Bulletin*.

Etude physico-chimique de quelques synthèses organiques.

M. Matignon expose ses vues sur ce sujet.

Recherches sur l'onde explosive dans les mélanges gazeux.

M. P. Laffitte expose les résultats qu'il a obtenus dans l'étude de la formation et de la propagation des détonations de quelques mélanges gazeux explosifs ($CS^2 + 3O^2$; $H^2 + O$; $CH^4 + 2O^2$).

La méthode qui a été employée est basée sur le principe de l'enregistrement chronophotographique imaginé et utilisé pour la première fois par Mallard et Le Chatelier en 1882 (*Ann. Chim.* (8), 1883, t. **4**, p. 274).

1° *Formation de l'onde explosive.* — Pour un mélange gazeux donné (par exemple $CS^2 + 3O^2$), la longueur sur laquelle s'étend la période de combustion qui précède la formation de l'onde explosive dans un tube cylindrique, est une fonction croissante du diamètre du tube, lorsque le mélange est enflammé à l'aide d'une étincelle électrique.

Si l'on amorce la détonation à l'aide d'un détonateur en fulminate de mercure, la période de combustion est supprimée et l'onde explosive se développe dès le début.

2° *Propagation de l'onde explosive.* — Lorsqu'une onde explosive se propage dans un tube cylindrique dont le diamètre augmente brusquement, la détonation cesse de se propager à partir de la discontinuité. L'onde explosive ne se reforme qu'après une période de combustion s'étendant sur une longueur qui est une fonction croissante du rapport des diamètres des deux tubes.

Les expériences faites dans des tubes à parois très minces en acétate de cellulose ont montré que la vitesse de propagation de l'onde explosive est indépendante de la nature et de l'épaisseur des parois, même dans le cas des parois extrêmement minces ($0^{mm},14$).

3° *L'onde explosive sphérique.* — En faisant parvenir au centre d'un ballon une onde explosive plane il n'est pas possible, dans des ballons de quelques litres de capacité, de mettre en évidence une onde explosive sphérique. Mais on peut photographier une onde explosive sphérique, à condition d'amorcer la détonation à l'aide d'un détonateur d'une puissance suffisante.

Le phénomène de l'autoxydation, ses conditions générales.

M. Ch. Moureu, en son nom et en celui de M. Ch. Dufraisse, expose les conditions énergétiques générales du phénomène.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 24 AVRIL 1925.

Présidence de M. GRIGNARD, *président.*

M. SEYEWETZ a recherché, en collaboration avec MM. A. et L. LUMIÈRE, si les principales substances révélatrices photographiques, à l'état de poudre, de solution aqueuse seule ou additionnée de sulfite alcalin ou d'un mélange de sulfite et de carbonate alcalin, présentent des fluorescences caractéristiques quand on les expose au rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure en quartz muni d'un écran de Wood. Il montre expérimentalement les résultats obtenus avec les substances donnant les fluorescences les plus caractéristiques et indique les déductions qui peuvent en être tirées au point de vue de l'analyse des substances développatrices.

Un mémoire détaillé sera publié dans le *Bulletin*.

Sur le chlorure de pyrosulfuryle.

MM. GRIGNARD et MURET ont vérifié que l'action de l'eau sur le chlorure de pyrosulfuryle suivant l'équation :

$$S^2O^5Cl^2 + 3H^2O = 2SO^4H^2 + 2HCl$$

était incomplète et s'arrêtait quand l'acidité totale de la couche aqueuse supérieure correspondait en poids à 56,4 0/0 de NaOH.

Ils ont reconnu que le liquide huileux qui prenait naissance dans cette réaction (liquide signalé par Heumann et Billitz. *D. ch. G.*, t. **16**, p. 485) était de l'acide sulfurique à 100 0/0.

Ils ont déduit de leurs expériences que l'équation $S^2O^5Cl^2 = SO^3 + SO^2Cl^2$ n'était pas réversible et que l'action de la chaleur à partir de 180° sur le chlorure de pyrosulfuryle donnait lieu, d'abord à une décomposition en SO^3 et SO^2Cl^2, ensuite intervenait la dissociation de SO^2Cl^2 formé.

Ils montrent par des mesures de densité de vapeur à volume constant (Méthode de Lumsdem : *Pratical physical Chemistry by Findlay*, p. 55) dans une atmosphère de SO^2 ou de Cl^2 que cette action de la chaleur sur $S^2O^5Cl^2$ s'effectuait bien en deux phases.

Les auteurs ont cherché à voir quelle était la valence du S dans le composé $S^2O^5Cl^2$. Pour cela, ils se sont inspirés des travaux de Pascal sur la susceptibilité magnétique des composés du S et du P (*Rev. gén. des Sciences*, 1923, p. 388).

Les mesures ont été effectuées avec les composés suivants :

SO^4H^2, SO^2Cl^2, $S^2O^5\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ acide pyrosulfurique, $S^2O^5Cl^2$

Ils ont calculé à l'aide de la balance magnétique de Curie et Chéneveau la valeur diamagnétique du radical S^2O^5 dans l'acide pyrosulfurique et dans le chlorure de pyrosulfuryle. Ils ont trouvé respectivement -419.10^{-7} et 415.10^{-7}. Cette valeur, s'accorde aux

erreurs d'expérience près, avec la valeur du radical S^2O^5 calculé d'après $2(SO)+3O$ en considérant S comme tétravalent et 3O comme 3 oxygènes d'éther oxyde. On obtient alors une valeur du du radical S^2O^5 égale à -412.10^{-7}.

C'est la combinaison qui donne une valeur, pour S^2O^5, se rapprochant le plus de la valeur déduite des mesures.

Ces mesures indiqueraient donc que les formules développées de l'acide pyrosulfurique et de son chlorure sont :

```
        O-OH                 O-Cl
O=S<                 O=S<
        >O       et         >O
O=S<                 O=S<
        O-OH                 O-Cl
```

indiquant pour ces composés des propriétés oxydantes.

Les auteurs ont vérifié qu'une demi-molécule d'acide pyrosulfurique libère, avec un même poids de KI, une quantité d'iode supérieure de 8 à 10 0/0 environ à celle libérée par 1 molécule d'acide sulfurique.

L'acide pyrosulfurique et le chlorure de pyrosulfuryle agissant à chaud sur l'anhydride arsénieux donnent lieu à un abondant dégagement de SO^2, alors que cette mise en liberté de SO^2 est à peine sensible avec SO^4H^2.

Société chimique de France. — Section de Montpellier

SÉANCE DU 2 AVRIL 1925.

Présidence de M. Carrière, *président*.

MM. Godchot et Bedos font connaître les résultats obtenus par eux dans la chloruration de la paraméthyl-cyclohexanone. Cette cétone, soumise à l'action chlorurante de la monochloro-urée suivant le procédé de M. Detœuf, donne avec un rendement de 75 0/0 un mélange de deux dérivés monochlorés stéréo-isomères, bouillant l'un vers 80-82° sous 12 mm. et l'autre vers 110-112° sous 12 mm. Si l'on abandonne quelques semaines à la température ordinaire l'un ou l'autre de ces dérivés chlorés, on constate que leur point d'ébullition a varié. Celui qui bouillait vers 80-82° s'est transformé en grande partie en celui bouillant vers 110-112° et réciproquement. Il est probable que cette transformation se réalise par l'intermédiaire d'un énol qui peut n'exister que sous une seule forme, et dont la présence est affirmée par la coloration que l'on obtient avec le perchlorure de fer.

En faisant réagir CH^3MgI sur le dérivé monochloré bouillant vers 110—112°, on obtient une nouvelle diméthyl-1.3-cyclohexanone-4 :

```
            CH²   CH-CH³
CH³-CH <             > CO
            CH²   CH²
```

stéréo-isomère de celle déja obtenue par MM. Sabatier et Mailhe. Cette nouvelle cétone bout à 171° (semicarbazone, F. 136°). Par réduction par le sodium et l'éther aqueux, elle donne un diméthyl-1.3-cyclohexanol-4. (Eb. = 176-177°; allophanate, F. 149°), tandis que par réduction catalytique, elle donne naissance à un mélange (Eb. = 173-175°) de deux alcools cis et trans. L'action de l'acide cyanurique sur ce mélange engendre deux allophanates, l'un peu soluble dans l'alcool, fusible à 149°, correspondant au diméthylcyclohexanol décrit plus haut et l'autre, plus soluble, fusible à 135-136°, provenant de l'alcool stéréo-isomère.

M. Brun fait connaître les résultats de ses recherches sur la miscibilité des alcools supérieurs avec l'eau et l'alcool éthylique. S'attachant tout particulièrement à l'alcool isobutylique, il a trouvé que le point critique des mélanges binaires, eau-alcool isobutylique, correspondait à une température critique de 123°,5 et une composition critique de 37,5 0/0, en poids d'alcool dans l'eau, alors que pour l'alcool butylique normal la température critique est de 130° et la composition critique de 28 0/0.

Dans le cas des mélanges ternaires, eau-alcool-éthylique, alcool isobutylique, l'auteur a étudié la répartition de ces trois éléments entre les deux couches liquides qui se séparent suivant les concentrations. A température constante, 0°, la composition du mélange critique a été trouvée égale à :

Alcool isobutylique..................	31.6 0/0
Alcool éthylique..................	15.7
Eau..........................	52.7

alors que pour l'alcool butylique la composition critique est de :

Alcool butylique..................	23.0 0/0
Alcool éthylique..................	12.7
Eau..........................	64.3

Les recherches continuent sur cette question.

M. L. Gay fait à cette séance une Conférence sur la règle des phases.

Cette Conférence paraîtra au *Bulletin*.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 22 MARS 1925.

Présidence de M. Maurice Nicloux, *président*.

Sur l'électrolyse en courant alternatif à l'aide d'électrodes en argent.

MM. L. Hackspill et A. P. Rollet ont observé que lors de l'électrolyse, par un courant alternatif, d'une solution alcaline avec des

électrodes d'argent, les volumes de gaz tonnant dégagés sont très faibles.

La formation d'argent réduit sur les électrodes, et d'un autre côté, l'obtention de bandes alternativement oxydées et réduites suivant les alternances du courant sinusoïdal, prouvent que des phénomènes d'oxydation de l'électrode, suivie de réduction à l'alternance suivante, interviennent pour abaisser les rendements en gaz dégagé.

Avec des électrodes de grande surface aucun dégagement n'a lieu. Si on diminue progressivement la surface, des bulles de gaz apparaissent à un moment donné.

En faisant varier l'intensité du courant et la surface, on constate que le dégagement apparaît toujours pour un rapport constant : $\frac{I_{eff}}{S}$ c'est-à-dire pour une densité de courant fixe.

Suit une étude de cette densité de courant caractéristique de l'apparition du dégagement gazeux. Les variables sont :

1° L'électrode (surface, forme, épaisseur, etc.);
2° L'électrolyte (nature, concentration);
3° La température;
4° La pression.

MM. H. Gault et L. Klees poursuivant leurs recherches sur la condensation des éthers maloniques avec les éthers acétylacétiques ont étudié la réaction de l'éther acétylacétique α-chloré sur l'éther malonique sodé.

En milieu toluénique, en l'absence complète d'alcool, cette condensation fournit une huile incristallisable qui distille, sans donner de palier, entre 160 et 190° sous 12-15 mm.

Les différentes fractions de distillation de cette huile sont constituées, comme le démontre l'examen chimique, par le produit de condensation normal bimoléculaire :

$$\begin{array}{c} \qquad OH \\ \qquad | \\ CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

Ce produit huileux colore fortement le perchlorure de fer et ne donne pas de dérivés cétoniques : les auteurs admettent en conséquence qu'il répond à la forme énolique, ce qui est d'ailleurs confirmé par la réfraction moléculaire.

La condensation de l'éther malonique chloré avec l'éther acétylacétique sodé en milieu alcoolique fournit un produit solide cristallisé auquel l'examen analytique et chimique permet d'assigner également la formule :

$$\begin{array}{c} CH^3CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

La formation facile de dérivés cétoniques, la réaction négative

avec le perchlorure de fer et la réfraction moléculaire prouvent que cet éther répond à une formule de constitution cétonique.

Entre l'huile et le produit cristallisé, il existe donc une tautomérie du type céto-énolique. On peut réaliser facilement la transformation réciproque des 2 formes isomériques sous l'influence de divers agents chimiques. Le brome, l'acide bromhydrique, les solutions saturées de carbonate de potasse, de bicarbonate de soude, etc. transforment, du moins partiellement, la forme énolique en forme cétonique. Le passage inverse des cristaux à l'huile, peut être réalisé par action du sodium, de l'éther malonique sodé ou de l'éther acétylacétique sodé, que l'on fait réagir en milieu toluénique au bain-marie.

Cette étude a été étendue à un composé analogue :

$$\begin{array}{r} CH^2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \quad\quad\quad \\ COOC^2H^5\text{-}CH\text{-}CN \quad\quad\quad\quad \end{array}$$

qui se forme, comme Chassagne l'a montré, en condensant l'éther acétylacétique α-chloré avec l'éther cyanacétique sodé en milieu alcoolique. En partant de produits purs et en se plaçant dans des conditions expérimentales favorables, ce composé se forme avec un rendement de 60 0/0, contrairement aux indications antérieurement fournies par les auteurs eux-mêmes. En milieu éthéré, le rendement s'élève à 80 0/0.

Le pouvoir rotatoire des corps organiques en fonction du p_H : l'acide tartrique.

MM. F. Vlès et E. Vellinger indiquent que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique varie avec le p_H de la solution, suivant une courbe qui rappelle une courbe de neutralisation Cette variation peut être quantitativement interprétée si l'on admet que la molécule d'acide tartrique non dissociée et les anions monovalents et divalents n'ont pas la même rotation. Le calcul se fait à partir de la formule classique de l'équilibre de dissociation des acides bibasiques. La variation de la constante de rotation de l'acide tartrique pur en solution, en fonction de la concentration, peut de même être interprétée en considérant que celle-ci commande le p_H. Divers concepts théoriques peuvent rendre compte eu première approximation du fait que les anions et la molécule n'ont pas la même rotation.

Solubilités dans le système : eau, sulfate de sodium, nitrate de sodium entre 100° et 40°.

M. André Chrétien a établi d'une manière complète les isothermes de 100, 75 et 50° : les phases solides ont été déterminées par la méthode des « restes ». A 100 et à 75°, les seules phases solides sont : le nitrate de sodium et le sulfate anhydre de sodium. A 50°, on a de plus le sel double 4 SO^4Na^2, 3 NO^3Na, mais l'isotherme ne présente qu'une brisure car la branche relative au sel double est dans le prolongement de celle correspondant au sulfate anhydre.

Pour préciser le diagramme, on a déterminé la composition des solutions saturées de deux sels à d'autres températures (42.5, 60, 67.5, 71, 83, 91°) et vérifié la nature des phases solides.

Dans tout l'intervalle de température considéré (42.5 à 100°) le domaine du nitrate, de largeur constante, reste petit vis-à-vis de celui du sulfate. Le sel double est toujours à solubilité non congruente; son domaine se rétrécit à mesure que la température s'élève et se termine à 74°. (On a une détermination précise de cette température par extrapolation de la courbe donnant la différence de densités des solutions saturées de deux sels en fonction de la température). La solution en équilibre à cette température, avec le nitrate, le sulfate et le sel double a la composition :

H^2O, 41.4 SO^4Na^2, 1.74 NO^3Na, 56.8.

Toutes les mesures de solubilités ont été accompagnées des mesures de densités.

Équilibres entre l'eau, le sulfate de potassium et le nitrate de potassium.

MM. E. Cornec et H. Héring ont déterminé dans ce système ternaire les isothermes de solubilité de 100, 75, 50, 25, 0° et les eutectiques (binaires et ternaires). Il n'y a ni cristaux mixtes, ni sel double; de ce point de vue le potassium s'écarte du lithium, dn sodium et de l'ammonium qui donnent des sels doubles.

A chaud, la solubilité du sulfate est considérablement abaissée par addition de nitrate ; à 100° on peut la faire tomber de 24,1 à 2,8 0/0 d'eau.

Entre 100 et 25° : les solutions saturées des deux sels abandonnent, par refroidissement, du nitrate pur; la séparation des deux sels peut donc se faire suivant un cycle simple et sans évaporation. En refroidissant une solution saturéé de sulfate renfermant plus de 25 de nitrate 0/0 d'eau, on a d'abord dépôt de sulfate avec augmentation de la densité, puis la densité diminue dès que le nitrate commence à se déposer. Pour les solutions de sulfate seul et pour les solutions de sulfate pauvres en nitrate une diminution de la densité correspond au dépôt de sulfate.

Entre 25 et — 3°,3 (eutectique ternaire) les solutions saturées des deux sels abandonnent, par refroidissement, un mélange des deux sels à faible teneur en sulfate.

Sur la constitution de l'acide méthylène-bis-indonecarbonique.

MM. H. Gault et A. Funke ont cherché à fixer définitivement la constitution de l'*acide* méthylène-bis-indonecarbonique :

```
        CO                 CO
C6H4 <      > C-CH2-C <       > C6H4
        C  //          \\ C
        |                  |
       COOH               COOH
```

qui se forme par cyclisation directe de l'éther méthylènedibenzoylpyruvique sous l'influence de l'acide sulfurique à température ordinaire.

Cette constitution se trouve établie à la fois par les résultats analytiques et par le fait que, sous l'action des agents d'oxydation, en particulier du bichromate de potassium, cet acide donne naissance à l'acide *o*-phtalique. On en déduit immédiatement que la cyclisation s'est effectuée par soudure de la chaîne acyclique à chacun des deux noyaux benzéniques et en ortho par rapport aux carbonyles benzoïques.

Les auteurs ont observé d'autre part que l'*éther* bis-indonecarbonique se forme avec des rendements satisfaisants par cyclisation de l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique en milieu sulfurique alcoolique.

Alors que la cyclisation de cet éther fournit facilement l'acide correspondant, par contre les essais d'éthérification de l'acide en éther ne donnent pas de résultats.

Sur la décomposition des oxydes métalliques par les cyanures alcalins,

M. R. Grandadam a observé que les cyanures alcalins sont oxydés par les oxydes métalliques et transformés en isocyanates :

$$MO + (CN)Na = OCN.Na + M$$

Si l'on opère dans le vide, l'isocyanate se décompose en même temps qu'il se forme et il y a mise en liberté de métal alcalin que l'on peut recueillir :

$$OCNNa = CO + N + Na$$

M. Maurice Nicloux expose les résultats de l'étude détaillée qu'il a faite de la *méthode au sang pour le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air*.

Il a déterminé tout d'abord le pourcentage de CO fixé par le sang en employant l'appareil et en suivant la technique qu'il a précédemment décrite au *Bulletin* (1923 (4), t. **33**, p. 818), ce pourcentage varie entre 20 et 60 0/0 en chiffres ronds suivant la teneur en oxyde de carbone ; ce rendement peut être très notablement amélioré si l'on s'arrange de manière que chaque bulle conserve son individualité pendant tout son parcours dans l'appareil, ce qui augmente la surface d'absorption d'une façon considérable, et ceci est obtenu très simplement par l'addition au sang d'une trace de saponine. Dans ces conditions, pour des quantités extrêmement petites de l'ordre de 2 ou de 1/100.000^e, la fixation de CO est à très peu près totale et le volume nécessaire pour l'obtention des bandes proportionnel à la quantité d'hémoglobine, il était donc logique de diminuer la quantité de sang. En opérant avec un tout petit appareil ne contenant que 6 cc. de sang dilué à 2 0/0, additionné d'une trace de saponine, les quantités d'oxyde de carbone à faire circuler dans cet appareil pour obtenir les deux bandes caractéristiques de l'hémoglobine oxycarbonée deviennent extrêmement petites, de l'ordre de $0^{cc},005$ à $0^{cc},006$ en volume absolu. Pour en donner une

idée, 500 cc. d'air privé d'oxygène, à une tension de 1/100.000° d'oxyde de carbone, suffisent pour un dosage.

En ce qui concerne la combinaison réversible :

$$Hb + CO = HbCO$$

l'auteur en discute les données. Le mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 50. — Cryoscopie dans l'oxyde de phényle; par MM. J. F. DURAND et E. ROUGÉ.

(14.4.1925.)

Ayant eu souvent à purifier, en vue de réactions ultérieures, de l'oxyde de phényle, $C^6H^5.O.C^6H^5$, obtenu par la méthode catalytique de Sabatier et Mailhe (1), nous avons été frappés de la différence des points de fusion d'échantillons qui, au point de vue chimique, présentaient les mêmes caractères de pureté, et qui distillaient d'ailleurs, dans les mêmes limites très restreintes de température (248°,5 à 249°).

Cette remarque donnait à penser que la constante cryoscopique de l'oxyde de phényle était relativement élevée, hypothèse qui fut corroborée d'abord par des expériences simplement qualitatives : de très faibles quantités de benzène ajoutées à l'oxyde de phényle abaissèrent notablement son point de fusion.

Nous avons été ainsi encouragés à déterminer la constante cryoscopique de ce corps.

L'oxyde de phényle est, comme on sait, un excellent solvant pour beaucoup de corps organiques, propriété sur laquelle est fondé, en partie, son emploi dans la parfumerie.

En outre, nous avons reconnu qu'il dissout l'*iode*, le *soufre*, le *phosphore* et certains *sels minéraux* (HgI^2, etc...).

La détermination dont il s'agit présente, par suite, un certain intérêt.

On peut, du reste, obtenir l'oxyde de phényle à l'état de pureté et son point de fusion, 28° environ, convient bien pour les recherches cryoscopiques.

Pour la détermination de la constante cryoscopique de l'oxyde de phényle, nous avons dissous dans cette substance des hydrocarbures purs, qui se comportent habituellement, dans tous les solvants, comme non associés.

Les carbures que nous avons employés sont le *cyclohexane*, le *benzène*, le *toluène* et le *naphtalène*.

(1) *C. R.*, 1910, t. 151, p. 492-494.

L'*appareil* employé est un cryoscope ordinaire, muni d'un thermostat.

Voici le détail des *expériences :*

Corps dissous	Masse du solvant m	Masse du corps dissous m'	Concentrat. $c = 100 \frac{m'}{m}$	Abaissement du point de fusion Δt	Constante cryoscopique K
I. **Cyclohexane** :					
1°	19,7567	0,4714	2,386	2°23	78,5
2°	20,0410	0,1214	0,605	0,57	79,1
II. **Benzène** :					
1°	50,0750	0,5600	1,104	1,13	79,8
2°	23,5652	0,3012	1,278	1,31	79,9
III. **Toluène** :					
1°	16,8387	0,3261	1,936	1,67	79,3
2°	20,9031	0,3004	1,437	1,25	80,0
IV. **Naphtalène** :					
1°	19,9282	0,1126	0,565	0,35	79,3
2°	28,4672	0,4846	1,702	1,07	80,4
3°	12,8103	0,0632	0,493	0,31	80,4
4°	15,1822	0,2630	1,044	0,65	79,7
5°	14,1350	0,2650	1,874	1,17	79,9

Si nous faisons la moyenne des déterminations effectuées pour chaque corps, nous avons :

Corps dissous	K moyen
Cyclohexane	**78,8**
Benzène	**79,8**
Toluène	**79,7**
Naphtalène	**80,0**

Discussion des résultats expérimentaux. — Nous devons indiquer tout d'abord que la grande tendance à la surfusion manifestée par l'oxyde de phényle nécessite des précautions particulières dans la détermination du point de congélation, tant du corps pur que des solutions.

C'est ainsi qu'il faut s'arranger pour que les expériences de détermination de la température, de solidification du corps pur et des solutions soient exécutées dans des conditions identiques. Il faut agiter l'oxyde, surtout au moment de la solidification, afin de ne pas créer, quand la colonne mercurielle remonte, une surchauffe qui ferait brusquement varier le niveau de cette colonne. Ce qui importe surtout c'est la comparabilité des expériences faites sur le solvant pur et sur les solutions.

La température de fusion de l'oxyde, aussi pur que nous avons pu l'obtenir, n'a guère remonté, *avec le tube à cryoscopie*, qu'à 26°,9.

Il faut faire subir aux deux substances absolument les mêmes opérations, amorcer la cristallisation dans les mêmes conditions.

On y arrive au bout de quelques essais.

Passons maintenant à l'examen des quatre groupes de déterminations. Nous remarquons que c'est le *cyclohexane* qui a donné les résultats les moins constants. Cela tient à sa grande volatilité, car dans plusieurs expériences successives effectuées sur une même solution de ce corps, les valeurs absolues des abaissements Δt sont allées en décroissant, par suite évidemment de l'élimination à l'état de vapeur d'une partie du carbure dissous, pendant la période de réchauffement qui sépare deux expériences consécutives.

Par contre le *naphtalène* a donné des résultats à la fois plus constants et plus élevés, la volatilité de ce corps n'intervenant pas, au degré de précision des mesures.

Le *benzène* et le *toluène* se sont comportés de même en donnant, cependant, des résultats moyens un peu moins élevés.

Au point de vue théorique ou conçoit que le *cyclohexane* est celui des quatre corps étudiés qui court le moins de risques d'association, et l'on serait tenté d'adopter pour la constante K la valeur moyenne qu'il nous a fournie; mais pour les motifs qu'on vient d'examiner, on doit préférer la valeur obtenue à l'aide du *naphtalène*. Si celui-ci d'aillleurs, en solution dans l'oxyde de phényle, était associé, il donnerait une valeur de K *inférieure* à celle que fournit la meilleure des mesures avec le cyclohexane; or c'est justement le contraire qui se produit.

En tenant compte seulement des meilleures expériences effectuées avec le naphtalène, nous adopterons la moyenne de leurs résultats, soit $K = 80$.

L'application de la formule de Van t' Hoff permet alors de calculer la *chaleur latente de fusion* de l'oxyde de phényle :

$$L = 0,02 \frac{T^2}{k} \left(\frac{\text{cal.}}{\text{gr.}}\right)$$

$$L = 0,02 \frac{(273 + 28)^2}{80} \left(\frac{\text{cal.}}{\text{gr.}}\right)$$

ou :

$$L = \mathbf{22,65} \left(\frac{\text{cal.}}{\text{gr.}}\right)$$

Par molécule, l'on a :

$$L_M = L \times 170 = 3850 \left(\frac{\text{cal.}}{\text{gr.}}\right) = \mathbf{3,84} \left(\frac{\text{Cal.}}{\text{Mol.}}\right)$$

Cette donnée numérique peut intéresser la construction des colonnes à plateaux employées dans la rectification industrielle de l'oxyde de phényle (1).

(1) Les quantités de ce corps nécessaires à nos recherches nous ont été gracieusement offertes par la société *La Catalyse*, de Toulouse, à qui nous exprimons ici nos sincères remerciements.

La connaissance de la valeur de la constante K elle-même peut être utile dans les mélanges de parfumerie. L'un de nous se propose de l'utiliser prochainement pour déterminer le degré d'association d'une série de corps organiques et minéraux en solution dans l'oxyde de phényle.

(Fait au Laboratoire de recherches de l'Institut de Chimie de Toulouse.)

N° 51. — Sur la fluorescence des principales substances révélatrices photographiques ; par MM. A. et L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ.

(19.4.1925.)

La fluorescence que présentent certaines substances minérales et organiques quand on les expose aux rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure en quartz munie d'un écran en verre au nickel (écran de Wood) a été utilisée par divers auteurs pour caractériser ces substances à l'état pur ou déceler leur présence en petites quantités dans des mélanges.

Récemment, MM. Bayle, Fabre et Georges (1) ont apporté des données intéressantes sur cette question en étudiant divers composés organiques employés en thérapeutique et notamment certains alcaloïdes. Ils ont montré, par exemple, que la fluorescence de la novocaïne pouvait être utilisée pour reconnaître la présence de petites quantités de cet anesthésique dans la cocaïne alors que l'analyse chimique ne permet que difficilement de déceler cette falsification.

Ces observations nous ont conduit à rechercher si les principales substances révélatrices photographiques, soit à l'état solide, soit en solution aqueuse simple ou additionnée de sulfite alcalin ou de sulfite et de carbonate alcalin, présentent des fluorescences particulières permettant de les caractériser dans des mélanges ou de les différencier de leurs isomères non développateurs.

Nous avons expérimenté sur des substances pures qui ont été examinées sous le formes suivantes :

a) poudre cristalline ou cristaux;

b) solution aqueuse à 0,5 0/0;

c) solution aqueuse à 0,5 0/0 additionnée de 3 0/0 de sulfite de soude anhydre;

d) solution aqueuse à 0,5 0/0 additionnée de 3 0/0 de sulfite de soude anhydre + 1,5 0/0 de carbonate de soude anhydre.

Nos essais ont porté sur les composés suivants :

Diamines : Paraphénylène - diamine, métaphénylène - diamine, orthophénylène - diamine, monométhylparaphénylène - diamine, diméthylparaphénylène - diamine, acétylparaphénylène - diamine (à l'état de bases et sous forme de chlorhydrates).

Di- et polyphénols : pyrocatéchine, résorcine, orcine, hydroquinone, phloroglucine, hydroquinone sulfonique, chlorhydroquinone, acide pyrogallique.

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 37, p. 108, 1925.

Amidophénols : Orthoamidophénol, métaamidophénol, paramidophénol, orthochlorparamidophénol, monométhylparamidophénol, diméthylparamidophénol (à l'état de base et sous forme de chlorhydrate). Paraoxyphénylglycine, *p*-Anisidine, *o*-Anisidine, diamidophénol (chlorhydrate). Triamidophénol (chlorhydrate). Diamidorésorcine (chlorhydrate). Orthoamidonaphtol-β-sulfonate de sodium (Iconogène).

Combinaisons de diphénols et d'aminophénols. — Métoquinone (combinaison de méthylparamidophénol et d'hydroquinone).

Chlorauol (combinaison de méthylparamidophénol et chlorhydroquinone).

Parmi toutes ces subtances développatrices, un petit nombre seulement sont fluorescentes, elles sont mentionnées dans le tableau suivant (p. 702).

L'examen des résultats précédents permet de faire les déductions suivantes :

a) *Produits sous forme solide.*

Diamines. — La paraphénylène-diamine (base) qui présente une belle fluorescence violet foncé se distingue de ses isomères *ortho* et *méta* qui sont dépourvus de toute fluorescence. La fluorescence violette est commune aux dérivés méthylés de la paraphéuylène-diamine. L'acétylparaphénylène-diamine a une faible fluorescence blanc violacée.

Les chlorhydrates de ces bases ne sont pas fluorescents.

Diphénols. — Le dérivé para, l'hydroquinone, est le seul des trois dioxybenzènes qui possède une légère fluorescence violette. L'introduction du chlore dans l'hydroquinone ne détruit pas sa fluorescence.

Aminophénols. — Parmi les aminophénols, ce sont aussi les dérivés en para qui sont fluorescents, mais cette propriété est surtout très marquée dans le sulfate de monométhylparamidophénol dont la base présente une fluorescence plus faible que le sulfate. Dans le cas du paramidophénol, au contraire, le chlorhydrate seul est faiblement fluorescent. La belle fluorescence du sulfate de méthylparamidophénol paraît caractéristique pour ce sel.

Les chlorhydrates de diamidophénol, de triamidophénol et de diamidorésorcine montrent aussi des fluorescences qui peuvent permettre de distinguer ces amidophénols entre eux.

b) *Solutions.*

Les composés qui sont fluorescents à l'état solide ne le sont pas tous quand ils sont dissous dans l'eau seule ou quand leur solution est additionnée de sulfite de soude ou de sulfite et de carbonate alcalin. Ainsi les solutions aqueuses des substances suivantes : acétylparaphénylène-diamine ; chlorhydrate de paramidophénol ; chlorhydrate de diamidophénol ; chlorhydrate de triamidophénol ; chlorhydrate de diamidorésorcine qu'elles soient ou non additionnées de sulfite alcalin ou de sulfite + carbonate alcalin n'ont aucune fluorescence.

Noms des substances	Produits sous forme de poudre	Solution aqueuse	Solution aqueuse + sulfite de soude	Solution aqueuse + sulfite de soude + carbonate de soude
Paraphénylène-diamine (base)....	Belle fluorescence violet foncé	Rien	Belle fluorescence violette	Belle fluorescence violette
Paraphénylène (chlorhydrate)	Rien	id.	id.	id.
Monométhylparaphénylène - diamiue (base)..................	Belle fluorescence violet foncé	id.	Belle fluorescence bleue	Belle fluorescence bleue
Monométhylparaphénylène (chlorhydrate)	Rien	id.	id.	id.
Diméthylparaphénylène - diamine base (assymétrique)	Comme dérivé monométhylé	id.	id.	id.
Diméthylparaphénylène - diamine chlorhydrate	Rien	id.	id.	id.
Acétylparaphénylène-diamine....	Fluorescence blanc violacé	id.	Rien	id.
Hydroquinone....	Légère fluorescence violette	id.	Très légère fluorescence violette rouge	Très légère fluorescence viol. bleue
Pyrocatéchine	Rien	Faible fluorescence violette	Faible fluorescence violette	id.
Chlorhydroquinone..............	Comme hydroquinone	Rien	Très légère fluorescence violet rouge	id.

			violette	violacé
p— chlorhydrate ...	Faible fluorescence violacée	id.	Rien	Faible fluorescence violette
o-Chlorparamidophénol (sulfate).	Faible fluorescence blanche	id.	id.	Fluorescence violette
Méthylparamidophénol (base)....	Très faible fluorescence violacée	Belle fluorescence violette	Belle fluorescence violette	Très belle fluorescence bleue
— (sulfate).	Belle fluorescence blanc violet	Rien	id.	id.
Diméthylparamidophénol (base)..	Rien	id.	id.	Belle fluoresc. bleue
— (sulfate).	id.	id.	id.	id.
p-Oxyphénylglycine.	Faible fluorescence blanche	id.	id.	id.
Diamidophénol (chlorhydrate)....	id.	id.	Rien	Rien
Triamidophénol (chlorhydrate)...	Faible fluorescence bleue	id.	id.	id.
Diamidorésorcine (chlorhydrate).	Faible fluorescence violet bleu	id.	id.	id.
Orthoamidonaphtol - β - sulfonate de sodium	Faible fluorescence verdâtre	Fluorescence verte intense	Faible fluorescence verte	Faible fluorescence jaune

Par contre, les composés suivants qui ne sont pas fluorescents à l'état de poudre :

Chlorhydrate de paraphénylène-diamine; chlorhydrate de mono- et diméthylparaphénylène-diamine; *p*-amidophénol base; diméthylparamidophénol (base et sulfate); pyrocatéchine, hydroquinone sulfonique- donnent des solutions aqueuses douées de fluorescences variables suivant qu'ils sont en solution aqueuse simple ou additionnée de sulfite ou de sulfite + carbonate de soude.

Enfin un seul composé : l'*ortho-amidonaphtol-β-sulfonate de sodium* (iconogène) faiblement fluorescent à l'état de poudre, possède en solution aqueuse une fluorescence intense qui est détruite partiellement par le sulfite de soude ainsi que par les carbonates alcalins, tandis que la fluorescence des autres substances qui est nulle en solution aqueuse apparaît en présence du sulfite de soude et augmente par addition de carbonate alcalin.

En résumé, l'examen à la lumière de Wood des diamines, des diphénols et des aminophénols que nous avons mentionnés permet de reconnaître les dérivés para de leurs isomères ortho et méta que ces substances soient à l'état solide, en solution additionnée de sulfite ou encore de sulfite et de carbonate alcalin.

En outre, les *paradiamines* se distingueront facilement par leur fluorescence violet foncé bien spéciale, soit à l'état solide, soit en solution alcaline, des paradiphénols et paramidophénols. Enfin, parmi ces derniers, le *sulfate de méthylparamidophénol* (synonymes : génol, métol) présente une fluorescence assez intense (sous forme solide ou en solution alcaline) qui permet de le reconnaître du paramidophénol, de ses sels et notamment du sulfate utilisé pour le falsifier.

Ces observations peuvent donner d'utiles indications pour l'analyse des substances développatrices, mais ne s'appliquent naturellement qu'à celles que nous avons soumises à cet examen; il n'est pas permis de les généraliser puisqu'il ne semble pas y avoir de relation nette entre les fonctions chimiques et les propriétés fluorescentes.

N° 52. — Sur le diacétylène (butadiine); par MM. LESPIEAU et Ch. PRÉVOST.

(2.5.1925.)

Le diacétylène ou butadiine, CH≡C–C≡CH, a été découvert par Baeyer (*D. ch. G.*, t. **18**, p. 2273). Voici un résumé de ce qu'il en a dit : Quand on a introduit de l'acide diacétylène-dicarbonique à l'état de sel d'ammonium dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal, il se fait, dès que la température dépasse 30°, un précipité rouge violacé; celui-ci chauffé avec une solution concentrée de cyanure de potassium fournit un gaz. Or, si l'on était parti de l'acide acétylène-dicarbonique, en suivant la marche précédente on serait arrivé à l'acétylène; par analogie il est naturel d'admettre ici que l'on a du diacétylène. Le gaz n'a pas été obtenu en quantité

assez grande pour qu'on puisse tenter un essai de liquéfaction, et on ne l'a pas analysé, mais sa nature acétylénique ne fait pas de doute; il précipite en rouge violet le chlorure cuivreux ammoniacal et en jaune le nitrate d'argent dissous dans l'ammoniaque. Le précipité argentique, extrêmement explosif, détone, même humide, quand on le frotte entre les doigts.

Si, au sein de l'eau, on lui ajoute une solution d'iode iodurée tant que la décoloration se produit rapidement, on obtient un précipité, qui repris à l'éther donne par évaporation de ce solvant de jolis cristaux incolores fondant à 101°, et pour lesquels l'analyse indique une formule $(C^2I)^n$. Cet iodure doit donc bien être CI≡C-C≡CI; il donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité régénérant le diacétylène par action de l'acide chlorhydrique. Cet iodure se polymérise à la lumière en donnant un corps brun qui, comme lui, explose par la chaleur avec dégagement d'iode.

Depuis ce travail le diacétylène n'a plus été étudié, si l'on en excepte ce que nous dirons plus loin de son hexabromure.

Nous avons pensé qu'on arriverait plus aisément à ce carbure en attaquant par la potasse alcoolique les tétrabromures d'érythrène. Toutefois le succès ne paraissait pas certain; en effet, Grimaux et Cloëz *(Bull. Soc. Ch.* N^{elle} S^{rie}, t. **48**, p. 32), avaient déjà étudié cette attaque et n'avaient point signalé qu'elle donnât naissance à un gaz. Ils avaient à la fin de la réaction distillé l'alcool, et par addition d'eau au distillat ils avaient provoqué la précipitation d'une huile extrêmement instable, puisqu'en quelques minutes elle s'était polymérisée en un solide blanc, insoluble dans tous les solvants. Ils admirent que cette huile répondait à la formule CH^2=CBr-CBr=CH^2 parce que l'analyse du polymère correspondait à la formule $(C^2H^2Br)^n$.

Sur la route que nous voulions suivre on devait nécessairement rencontrer ce dibromure, et son instabilité trop grande pouvait être une cause d'insuccès. Nous avons donc cherché à obtenir ce corps sous une forme assez stable pour qu'il soit possible de faire sur lui quelques mesures. Pour enlever deux molécules d'hydracide aux tétrabromures d'érythrène nous avons dissous deux atomes de sodium dans de l'alcool à 95°, et le liquide obtenu, a été versé peu à peu dans une solution alcoolique renfermant une molécule de l'un ou de l'autre des deux tétrabromures (le résultat est le même). Le mélange s'échauffe légèrement puis laisse déposer du bromure de sodium; à la fin de l'opération il est presque neutre au tournesol; on le neutralise toutefois exactement par une trace d'acide et on distille au bain-marie, l'alcool passe entraînant le dibromure qu'on retrouve par addition d'eau au distillat.

Nous nous sommes arrangés de façon à avoir toujours une trace d'hydroquinone présente dans tous nos liquides distillant ou distillés.

Nous avons ainsi obtenu une huile qui, lorsque nous l'avons redistillée, s'est polymérisée en partie, mais nous a cependant fourni 40 gr. de corps pur, passant totalement à 10° sous 44 mm. de couleur à peine jaune, fondant à —21°,5. A 15° on lui a trouvé

densité 1,961, indice 1,5723 d'où RM 35,47, théorie pour $CH^2=CBr-CBr=CH^2$ 35,58. Cryoscopie acétique, pour un abaissement de 0°,5, M = 215, théorie 212.

Ce liquide ayant été enfermé en tube scellé s'est conservé encore limpide pendant plusieurs heures, après quoi il s'est troublé par suite de la formation du polymère solide de Grimaux, mais la polymérisation n'était pas encore totale au bout de deux jours. On a alors ouvert le tube et on a creusé un canal dans la masse avec un fil métallique; sur le trajet de ce canal la matière a bruni rapidement, probablement par action de l'air.

Si peu stable que soit ce dibromure, on voit qu'il est cependant accessible, et de plus Grimaux le disait relativement stable en solution alcoolique. Il n'était d'ailleurs pas nécessaire de l'isoler pour passer au diacétylène, aussi avons-nous tenté alors l'attaque des tétrabromures par la potasse alcoolique prise en grand excès.

La concentration de celle-ci était telle qu'elle ne cédait pas d'alcool à 160°; on l'a maintenue d'abord à 150° au bain de paraffine, pendant qu'on y faisait tomber peu à peu 230 gr. de tétrabromure d'érythrène. L'addition terminée on a porté la paraffine à 180°.

En fait on employait un mélange des deux tétrabromures concassé en fragments que l'on avait disposés dans la partie horizontale d'un large tube de verre en T, dont la partie verticale reliait le ballon à potasse à un réfrigérant ascendant. A l'aide d'une baguette de verre traversant un bouchon on poussait peu à peu ces fragments. La réaction est très vive, elle provoque le départ d'alcool que le réfrigérant condense presque complètement; les gaz non condensés passent par un tube à chlorure de calcium et se rendent de là dans un premier ballon dont le fond est maintenu à 0° environ par de la glace, puis dans un deuxième ballon plongé dans de l'ammoniaque liquide, et enfin dans un gazomètre (flacon de Deville). Dans le ballon à 0° il ne s'est condensé qu'une goutte, dans le suivant on a recueilli environ six centimètres cubes de liquide; quant au gazomètre il s'est montré presque inutile.

Les 6 cc. ont été soumis à une distillation : leur vapeur pour sortir du ballon passait par un tube effilé traversant la clé d'un robinet dont était muni une ampoule plongée dans de l'ammoniaque liquide. Le ballon ayant été sorti de son bain réfrigérant il ne fut pas nécessaire de le chauffer, la température de la pièce où l'on opérait étant 15° environ tout le liquide, à une goutte près, passa peu à peu dans l'ampoule. Pendant le temps nécessaire la température d'un thermomètre plongeant dans le liquide du ballon resta comprise entre 9°,5 et 10°.

En approchant une lampe 1/2 watt on pouvait faire monter ce thermomètre à 11 et 12°, mais dès qu'on éloignait la lampe il redescendait à 10°. Nous pensons donc que cette température est bien un point d'ébullition ; d'ailleurs avec le dispositif employé, sortie de la vapeur par un tube fin, il ne pouvait guère être question d'une évaporation sans ébullition. La goutte restée dans le ballon ne distilla pas encore à 20°; elle était vraisemblablement formée d'alcool renfermant du carbure dissous.

Dans une autre expérience un thermomètre placé comme d'habi-

tude, c'est-à-dire dans la vapeur près de l'orifice de sortie du ballon, la température extérieure étant 4° environ, a marqué 8°,5-9° pendant la distillation.

Le carbure ainsi obtenu fut distillé à nouveau en plein air (température ambiante + 5°) et recueilli dans un pycnomètre ; à 5° sa densité fut ainsi trouvée égale à 0,7107 et son indice à 1,4198. D'où RM 17,76 ; avec le nombre 2,319 pour la triple liaison la théorie voudrait 16,744. Il y a donc ici une exaltation, mais il eut semblé anormal de n'en pas trouver, étant données les observations faites par M. Moureu sur le diphényldiacétylène par exemple.

Une cryoscopie acétique a donné, pour une concentration de 0,6165 pour cent, un abaissement de 0°,47, ce qui indique un poids moléculaire égal à 51, la théorie voulant 50. Le diacétylène avait été introduit dans une ampoule fermée qui fut broyée quand elle fut descendue au bas de l'acide acétique. L'ouverture de l'ampoule fut accompagnée d'un choc notable, ce qui indiqua que le point d'ébullition du carbure était inférieur à la température de l'acide (+ 15°) et confirma la valeur + 9°.

La nature acétylénique du corps est établie par son action sur les réactifs habituels. Avec le chlorure cuivreux ammoniacal on a un précipité d'abord rouge orangé, devenant rapidement d'un très beau rouge sang et passant de là au rouge violet, couleur surtout nette après essorage. Ce précipité est fort explosif. Si on opère avec une solution alcoolique diluée on peut obtenir le composé cuivreux en solution colloïdale d'une très belle teinte rouge sang, que l'addition d'eau coagule.

Avec le nitrate d'argent ammoniacal on a un précipité jaune devenant un peu gris ultérieurement. Si on le traite par la solution d'iode iodurée tant que la décoloration se fait rapidement on obtient par extraction à l'éther de petites aiguilles blanches, se polymérisant en brun à la lumière. Le corps et son polymère explosent par la chaleur avec dégagement d'iode. Ce sont bien là les caractères indiqués par Baeyer ; ces aiguilles commençaient à fondre à 98°, nous n'en avons pas fait assez pour essayer de les purifier, et voir si nous atteindrions 101°, nombre de Baeyer.

Avec un excès d'iode on obtient encore des aiguilles que l'on peut dissoudre dans l'acide acétique bouillant ; elles se précipitent par refroidissement. Elles fondent à 165° et presque aussitôt dégagent de l'iode. Ici encore nous n'en avons fabriqué qu'une faible quantité, mais leur mode de formation et leur sensibilité à la lumière, qui les rend rougeâtre, conduisent à considérer comme très probable qu'elles répondent à la formule $CI^2{=}CI{-}CI{=}CI^2$. Un corps $CI^2{=}CI{-}C{\equiv}CI$ précipiterait le nitrate d'argent alcoolique, ce qui n'a pas lieu ici.

Avec le nitrate d'argent alcoolique le diacétylène fournit un précipité jaune citron clair, grisaillant à l'air, explosant avec violence par frottement. Bien lavé à l'alcool, puis séché, il renferme 65,575 et 66,66 0/0 d'argent, le deuxième nombre se rapportant à un produit légèrement altéré. Ceci indique un corps de formule $CH{\equiv}C{-}C{\equiv}CAg,NO^3Ag$ qui veut 66,06. La formation d'un précipité monoargentique à partir d'un composé diacétylénique n'est pas un fait

complètement nouveau. M. Kirrmann (Diplôme d'Etudes, Paris 1922) a montré que l'oxyde $(CH\equiv C\text{-}CH^2)^2O$ pouvait donner avec le nitrate d'argent alcoolique le corps $CH\equiv C\text{-}CH^2O\text{-}CH^2\text{-}C\equiv CAgNO^3Ag$.

La façon dont le diacétylène se comporte vis-à-vis du brome devait être examinée. En effet, Reboul a observé en 1862 (*C. R.*, t. **54**, p. 1229) que l'acétylène, dégagé de sa combinaison cuivreuse par l'acide chlorhydrique, fournit 6 à 8 0/0 d'un bromure cristallisé. En 1875, Sabaneyew (*Journ. Soc. chim. Russe*, t. **21**, p. 1) a reconnu que ce bromure répond à la formule $C^4H^2Br^6$. D'après lui, on ne l'obtiendrait qu'en employant le brome bouillant, et comme dans ces conditions on n'arrive pas à un corps $C^4H^2Br^2$, c'est qu'on est en présence d'un composé non éthylénique mais cyclique. Il imagine la formation d'acétylène monobromé, par action substituante du brome sur le carbure, puis cyclisation de ce monobromure en un 1.3-dibromocyclobutadiène, lequel fixerait ensuite 4 Br.

Noyes et Tucker (*Americ.*, t. **19**, p. 124) ayant repris ces expériences montrent que l'acétylène provenant du carbure de calcium ne donne pas cet hexabromure; que celui dégagé de l'acétylène cuivreux n'en donne que s'il a subi une certaine oxydation, et ils attribuent sa formation à la présence de diacétylène (on sait que les dérivés cuivreux des corps acétyléniques vrais, par oxydation, donnent des composés renfermant un nombre double d'atomes de carbone). L'hexabromure, qui d'après eux fond à 183°,5 (corrigé), est orthorhombique; s'il ne fixe pas le brome ce n'est pas parce qu'il est cyclique, mais simplement parce qu'un corps très riche en brome a tendance à ne plus fixer de cet halogène même s'il est éthylénique (ainsi on obtient facilement de l'éthylène tétrabromé dans diverses réactions en présence d'un excès de brome chaud).

Mais Willstätter et Bruce (*D. ch. G.*, t. **40**, p. 3999) ayant préparé en 1907 le 1.1.2.2-tétrabromocyclobutane et le 1.2-dibromocyclobutane attaquèrent ces deux corps par le brome et obtinrent un hexabromure $C^4H^2Br^6$ fondant à 186°,5 (corrigé) qui, d'après eux, a presque complètement les propriétés du bromure de Sabaneyew.

Or, l'ouverture de la chaîne $\begin{matrix} CH^2 - CBr^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 - CBr^2 \end{matrix}$ ne pouvant, d'après eux, donner un hexabromure $CHBr^2\text{-}CBr - CBr = CHBr$, ils attribuent au corps en question la formule :

$$\begin{matrix} CHBr\text{-}CBr^2 \\ | \quad\quad | \\ CHBr\text{-}CBr^2 \end{matrix}$$

Nous avons à deux reprises envoyé du diacétylène gazeux dans du chloroforme contenant du brome. La première fois le carbure était peut-être accompagné d'un peu de vapeurs d'alcool, le chloroforme contenait peu de brome mais on en ajoutait quand le liquide pâlissait. Dans le second cas le carbure était plus pur et le brome avait été mis dès le début en grand excès. Le chloroforme étant chassé au bain-marie on retrouve dans les deux cas des cristaux et un liquide.

Les cristaux sont essorés puis dissous dans de l'acide acétique

bouillant; par refroidissement ils se déposent en aiguilles prismatiques fondant au tube capillaire à 183°,5, soit 186°,5 corrigé. On y a trouvé 89,88 0/0 de brome, $C^4H^2Br^6$ veut 90,56. L'interprétation de Noyes relative à la cause de la production de ce corps dans le cas qu'il a étudié paraît donc justifiée.

Les cristaux que donne cet hexabromure par évaporation de ses solutions benzéniques sont des tables (1) se présentant sous forme de losanges dont souvent deux sommets opposés sont tronqués, ce qui les transforme en hexagones. Or, ces caractères sont ceux observés par Willstätter et Bruce sur l'hexabromure qu'ils ont obtenu. L'identité de ces bromures de différentes origines étant certaine nous n'avons pas cru devoir ajouter une combustion aux cinq déjà faites par nos prédécesseurs.

Mais malgré l'autorité de Willstätter nous pensons que cet hexabromure n'est pas cyclique. En effet, l'ayant traité par la poudre de zinc au sein de l'alcool nous avons vu se dégager un gaz qui, précipitant le chlorure cuivreux et le nitrate d'argent ammoniacaux exactement comme le diacétylène (au point de vue couleur des précipités), ne saurait être que ce carbure. Et il nous semble beaucoup plus naturel d'admettre qu'une chaîne bromée cyclobutanique puisse s'ouvrir par l'action du brome que par l'action de la poudre de zinc en présence d'alcool.

Willstätter lui-même n'a-t-il pas, par action du brome en présence de poudre de fer, obtenu le bromure $CHBr^2$-CH^2CH^2-$CHBr^2$ à partir du 1.2-dibromocyclobutane? Or, il a fait la majeure partie de son hexabromure par action du fer et du brome sur le 1.1.2.2-tétrabromocyclobutane.

L'ouverture d'un tétrabromocyclobutane semblerait, il est vrai, devoir donner un corps en $C^4H^4Br^6$; mais si l'on admet une perte préalable de deux molécules d'acide bromhydrique suivie d'une fixation, avec ouverture, de quatre atomes de brome on arrive aussi à $C^4H^2Br^6$; or Willstätter a constaté dans sa réaction la production de ces deux molécules d'acide bromhydrique, ce qui peut s'interpréter comme il vient d'être suggéré aussi bien que par l'hypothèse d'une réaction de substitution dans le noyau.

Si l'on imagine que sur le diacétylène le brome se fixe conformément aux vues de Thiele quelque peu généralisées, on peut admettre d'abord la formation d'un tétrabromure érythrénique $CHBr{=}CBr$-$CBr{=}CHBr$ ou même acétylénique $CHBr^2$-$C{\equiv}C$-$CHBr^2$ qui, fixant encore deux atomes de brome, donneraient tous deux un hexabromure $CHBr^2$-$CBr{=}CBr$-$CHBr^2$. Telle pourrait être la formule de l'hexabromure donné par le diacétylène. L'ouverture de la chaîne du tétrabromocyclobutane dans les conditions que nous avons indiquées plus haut pourrait aussi conduire à un corps de cette formule en passant par le dibromure $CHBr{=}CBr$-$CBr{=}CHBr$. Reste la question du liquide formé en même temps que l'hexabromure. Nous n'avons pu l'étudier que sur de faibles quantités qui n'ont pas pu permettre une purification certaine. La majeure partie

(1) Ces tables sont clinorhombiques et non orthorhombiques comme l'ont cru Noyes et Tucker.

distille vers 137° sous 19 mm. La combustion de celle-ci, effectuée sur 1gr,1345 de matière, a indiqué H 1,136; C 13,17. Le brome, dosé avant distillation, égalait 85,10 0/0. Ces nombres s'accorderaient passablement avec la formule $C^4H^4Br^4$ qui vaudrait 1,075; 12,90; 86,02. Des cryoscopies acétiques ont indiqué un poids moléculaire de 381 et de 374, il faudrait 372. La réfraction moléculaire a été trouvée égale à 50,96 au lieu de 51,62 pour $C^4H^4Br^4$. A 24° $n_D = 1,6812$; $d = 2,601$).

La formation d'un corps $C^4H^4Br^4$ exigerait la fixation sur le diacétylène non seulement de brome mais aussi de deux molécules d'acide bromhydrique. Nous avons bien observé qu'il s'en faisait dans la bromuration du diacétylène effectuée entre + 15° et + 60°, comme celle que nous avons pratiquée, mais il ne nous a pas été possible de retrouver un composé représentant un dérivé de substitution bromé du diacétylène plus ou moins saturé de brome.

Comme le corps supposé être $C^4H^4Br^4$ réagit sur la poudre de zinc et l'alcool en donnant des vapeurs qui précipitent en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal, il y aurait lieu d'y admettre la présence d'un groupe — CBr=CHBr., mais pour éclaircir la question il faudrait disposer de quantités de diacétylène très supérieures à celle que nous possédions, en tout cinq grammes environ, et la préparation de ce corps n'est pas sans difficultés.

Indiquons enfin comment nous avons obtenu les tétrabromures d'érythrène qui nous ont servi de point de départ.

L'acroléine, on le sait, réagit sur le bromure de méthylmagnésium en donnant entre autres corps le méthylvinylcarbinol :

$$CH^2=CH-CHOH-CH^3$$

et sans doute un dimère de cet alcool $C^4H^8O^2$.

Le premier, sommairement rectifié (contenant encore de l'eau et diverses impuretés) a été déshydraté :

1° Par catalyse à 340° sur l'alumine;

2° Par l'anhydride phosphorique.

Les gaz dégagés dans l'une ou l'autre de ces réactions ont été envoyés après condensation des vapeurs d'alcool entraînées dans une solution chloroformique de brome, qui a laissé déposer des cristaux incolores d'un tétrabromure inactif par nature :

$$CH^2Br-CHBr-CHBr-CH^2Br$$

fondant à 118° après recristallisation dans le chloroforme.

La solution surnageante concentrée et refroidie a laissé déposer ensuite des cristaux fondant mal constituant un mélange d'un peu du bromure ci-dessus et du bromure racémique.

Enfin les liquides provenant du dernier essorage ont abandonné au bout de plusieurs semaines de magnifiques cristaux dont les faces atteignaient 1 cm. du bromure racémique. Un de ces cristaux soigneusement séché a été concassé, ce qui nous a permis de prendre le point de fusion : 37°, très net, en accord avec celui indiqué par Grimaux, et différent de quelques degrés de ceux indiqués par d'autres auteurs.

Le bromure fondant haut se fait aussi en quantité à peu près double de l'autre, et avec l'un ou l'autre moyen de déshydratation l'ensemble des deux bromures indique un rendement de 20 à 25 0/0 du méthylvinylcarbynol brut employé, soit 10 0/0 environ de l'acroléine.

Hexabromure dérivé du diacétylène.

Détermination cristallographique par M. Henri Longchambon.

Système monoclinique $p = 101°,46$ $a : b : c = 1,555 : 1 : 1.340$

Angles des faces	Calculé	Mesuré
mm (110), ($\bar{1}$10).........		66°25
po^1 (001), (101).........		35,10
$pa^{\frac{1}{2}}$ (001), ($\bar{2}$01).........	68°09	68,33
pm (001), (110).........		83,34
$pd^{\frac{1}{2}}$ (001), (111).........	52,33	52,30
$pb^{\frac{1}{2}}$ (001), ($\bar{1}$11).........	61,26	61,36

aplati suivant p en tablettes de contour hexagonal.

Biréfringence élevée; plan des axes optiques g^1, un axe optique visible sur p et incliné de 20° sur la normale à p dans l'angle obtus des normales à p et h^1.

N° 53. — Sur une méthode de déshalogénation partielle des dérivés poly-halogénés; par M. B. K. MEREJKOWSKY.

(1.4.1925.)

Sabaneieff (1) a observé que l'action du zinc granulé sur le tétrabromoéthylène, en solution alcoolique, conduit à l'élimination de deux atomes de brome, avec formation de dibromoéthylène d'après le schéma : $CHBr^2—CHBr^2$ ⟶ $CHBr=CHBr$. Si on conduit cette réaction dans des conditions énergiques, on arrive à éliminer les quatre atomes de brome, avec formation d'acétylène, comme ceci a également lieu dans l'action de la poudre de zinc.

Disposant d'un procédé pratique pour la préparation d'une série de polybromures (2) j'ai pensé qu'il serait intéressant d'étudier cette réaction sur quelques autres représentants de cette classe.

Comme premier exemple, j'ai choisi le tribromo-1.2.3-isobutane. Ce corps présente, en effet, un certain intérêt, car il permet d'introduire dans le domaine des synthèses le groupe iso-propylidène, ce qui, jusqu'à présent, a présenté de grandes difficultés.

Après une série d'essais je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

Le zinc granulé (ou mieux encore le coton de zinc) est traité par une solution de sublimé à 10 0/0, en agitant énergiquement. (On

(1) Sabanejeff, *Lieb. Ann.*, 1883, t. **216**, p. 251.
(2) Merejkowsky, *Lieb. Ann.*, 1923, t. **431**, p. 123.

prend 10 0/0 du poids de zinc en sublimé.) Après avoir rincé à l'eau, on additionne 100 gr. de zinc, ainsi préparé, de 400 cc. d'alcool méthylique, additionné de 50 cc. d'eau. On ajoute ensuite, d'un seul coup, 300 gr. de tribromo-isobutane. Si on agite, le mélange s'échauffe spontanément. S'il se produit une ébullition énergique, il est utile de plonger le ballon pour quelques instants dans l'eau froide, sans toutefois refroidir trop fort, car autrement la réaction s'arrête complètement. Quand l'échauffement spontané ne se produit plus, on chauffe le ballon pendant 15 minutes au bain-marie et on entraîne à la vapeur d'eau. Après élimination de l'alcool et d'une huile légère, le résidu est soumis une seconde fois au même traitement.

Si on ne modère pas l'échauffement ou si on chauffe trop longtemps au bain-marie, une grande quantité du produit est réduite jusqu'à l'iso-butylène.

Le produit, entraîné à la vapeur d'eau, est dilué d'un excès d'eau, l'huile déposée est décantée, lavée à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et rectifiée avec une colonne. Après plusieurs rectifications, j'ai réussi à isoler deux fractions :

1° 68° sous 773 mm. plus légère que l'eau et ne contenant pas d'halogène.

2° 94°,2-95°,2 sous 774 mm.

L'analyse et la détermination des constantes physiques de la première fraction ont donné les résultats suivants :

Analyse. — Subst., 0gr,1778; CO^2, 0gr,4532; H^2O, 0gr,18765. — Trouvé : C 0/0, 69,51; H 0/0, 11,82. — Calculé pour C^5H^{10} : C 0/0, 69,70; H 0/0, 11,71.

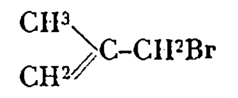
$n_\alpha^{20} = 1,394764$	$d_4^0 = 0,79067$	Poids d'éther à.	$0° = 0,396796$
$n_D^{20} = 1,396412$	$d_4^{20} = 0,76975$	— — .	$20° = 0,386296$
$n_\beta^{20} = 1,402802$		— d'eau....	$4° = 0,501845$
$n_\gamma^{20} = 1,40828$	MR_D^2 calc., 26,47	MR_D^2 trouvée, 26,89	

Ce produit représente l'éther-oxyde :

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ \quad C\text{-}CH^2\text{-}OCH^3 \\ CH^2 \diagup\!\!\diagup \end{matrix}$$

formé comme produit secondaire. Pour établir sa constitution, le produit a été chauffé, en tube scellé, avec H^2SO^4 à 5 0/0. Le produit, entraîné à la vapeur d'eau, donnait toutes les réactions de l'aldéhyde iso-butyrique. Si au lieu d'alcool méthylique, on emploie l'alcool éthylique, l'éther oxyde correspondant distille presque à la même température que le bromure et leur séparation par distillation fractionnée, devient complètement impossible.

La deuxième fraction représente le bromoisobutényle pur :



Ce produit se forme avec un rendement de 50 0/0 de la théorie.
L'analyse et la détermination des constantes physiques ont donné les résultats suivants :

Analyse. — Subst., 0gr,2116; AgBr, 0,29486. — Trouvé : Br 0/0, 59,21. — Calculé pour C^4H^4Br : Br 0/0, 59,30.

$n_{\alpha}^{20} = 1,46465$ $d_4^0 = 1,33144$ Poids de bromure à. 0° = 1,355421
$n_D^{20} = 1,46886$ $d_4^{20} = 1,31335$ — — 20° = 1,337008
$n_{\beta}^{20} = 1,47860$ — d'eau .... 4° = 0,501845
$n_{\gamma}^{20} = 1,48692$ MR_D^2 calc., 27,97 MR_D^2 trouvée, 28,61.

Le bromure d'isobuténylé représente une matière première très commode pour la synthèse de l'isoprène chimiquement pur, en passant par l'isobuténylé-carbinol, d'après le schéma :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \end{matrix}\!\!\!\!> C\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH \longrightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \end{matrix}\!\!\!\!> C\text{-}CH{=}CH^2$$

J'espère revenir prochainement sur cette dernière réaction.

(Paris, Laboratoire privé de l'auteur.)

N° 54. — Sur la préparation des éthers; par M. A WAHL.

(31.3.1925.)

Les récentes communications de M. Senderens (1) et de M. Wuyts (2) sur la préparation des éthers-oxydes me fournissent l'occasion de faire connaître le résultat de recherches du même genre que j'ai poursuivies, il y a déjà quelques années, dans le but de préparer certains éthers-sels utilisés dans l'industrie.

Il s'agissait, alors, en premier lieu de la fabrication éventuelle de l'oxalate d'éthyle qui constitue la matière première de la préparation de colorants du groupe des pyrazolones comme la Flavazine et la Tartrazine.

Or, l'éthérification de l'acide oxalique par les premiers termes des alcools primaires fournit de très mauvais rendements parce qu'elle s'accompagne de la production des formiates correspondants. Il suffit de citer ceux obtenus par quelques auteurs : celui de 17,5 0/0 obtenu par Kekulé (3), celui de Löwig (4) qui s'élevait à 33 0/0 et qui fut amélioré par Duvillier et Buisine (5). Ces savants signalent que 15 kgr. d'acide oxalique leur ont fourni

(1) Senderens, 1924, *C. R.*, t. **179**, p. 1015.
(2) Wuyts, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 671.
(3) Kekulé, *Lehrbuch der organ. Chemie.*
(4) Löwig, *Journ. f. prakt. Chem.* (1), t. **83**, p. 129.
(5) Duvillier et Buisine, *Ann. chim. et phys.* (5), t. **23**, p. 296.

5 litres d'oxalate d'éthyle et 1l,5 de formiate. Par une éthérification répétée, Schatzky (1) obtint un rendement de 56 0/0 en oxalate et de 13 0/0 en formiate d'éthyle. Scheuble dans un brevet allemand (2) produit l'éthérification en autoclave, sous pression, puis élimine l'eau et l'alcool en distillant dans le vide. Enfin, plus récemment, Dutt (3) est arrivé à un rendement de 78 à 80 0/0 en faisant passer l'alcool en vapeur sur l'acide oxalique sec.

Les difficultés qui se rencontrent dans cette réaction, si simple d'apparence, proviennent de la formation intermédiaire d'oxalate acide d'éthyle dont la décomposition fournit du formiate, ainsi que Cahours et Demarçay (4) l'avaient supposé et qu'Anschütz (5) l'a démontré.

On peut prévoir que s'il était possible d'éthérifier à froid, on éviterait la décomposition de l'éther oxalique acide, mais il serait à craindre que l'éthérification s'arrêtât à ce terme, sans atteindre, du moins rapidement, le stade final de l'éther neutre. Ce n'est qu'en éliminant l'eau, au fur et à mesure de sa formation, qu'on pourrait espérer arriver jusqu'à l'éther neutre.

Le même problème se pose d'ailleurs, quoique d'une manière plus simple, dans toute éthérification d'un acide monobasique, et il a été résolu de plusieurs façons, soit en faisant absorber cette eau par un réactif chimique tel que le chlorure de calcium anhydre (6), soit en l'éliminant par des procédés physiques, comme la distillation. Avec mon collaborateur de l'époque, M. Bytebier, nous avons réussi à séparer l'eau formée par un procédé différent qui nous a permis d'éthérifier l'acide oxalique très simplement et avec d'excellents rendements. Ce procédé fut consigné dans un pli cacheté déposé le 23 avril 1917 à la Société chimique et ouvert en séance du 25 janvier 1924. Son contenu ayant été publié (7), je rappellerai simplement le principe du procédé.

Quand on met en contact de l'acide oxalique, de l'alcool et de l'acide sulfurique concentré, l'éther oxalique acide, l'éther neutre et l'eau forment une solution homogène, grâce à l'alcool présent. Mais si l'on y ajoute un dissolvant non miscible à l'eau, comme la benzine par exemple, l'oxalate neutre formé s'y dissoudra, tandis que l'eau se séparera avec l'acide sulfurique en une couche inférieure. L'éthérification n'étant plus arrêtée par la présence de l'eau se continue, le niveau de la couche augmente au fur et à mesure de l'éthérification, et on constate, avec les proportions indiquées, qu'au bout d'une dizaine d'heures elle est terminée. Il est facile, après avoir séparé la couche benzénique, d'en extraire l'oxalate d'éthyle par distillation, avec un rendement minimum de 80 0/0 de la théorie en produit pur.

Ce procédé paraît se rapprocher de celui indiqué par M. Bo-

(1) Schatzky, *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **34**, p. 500.
(2) Scheuble, *D. R. P.*, 229679; 1908.
(3) Dutt, *J. chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 2714.
(4) Cahours et Demarçay, *C. R.*, t. **93**, p. 688.
(5) Anschütz, *Berichte*, t. **16**, p. 2414.
(6) Mines de Bouxviller, *D. R. P.*, 232818.
(7) *Bull. Soc. Chim.*, 1924, p. 304.

droux (1) pour la préparation de l'éther acétique, en mélangeant l'acide acétique et l'alcool avec une solution saturée de sel. Mais il est cependant différent, car, dans ce cas, c'est l'éther qui s'élimine au fur et à mesure de sa formation et qui vient former une couche insoluble dans l'eau salée.

Lorsqu'il s'agit d'éthérifier l'acide oxalique avec un alcool dont le point d'ébullition est plus élevé que celui de l'eau, le problème ne présente plus aucune difficulté. Il suffit de chauffer les corps réagissants dans un ballon surmonté d'une colonne et de régler la chauffe pour que l'eau formée s'élimine par distillation sans entraîner une trop grande proportion d'alcool. Cette méthode est absolument identique avec celle qui est utilisée à la préparation des dérivés acétylés des amines, comme l'acétanilide par exemple. Elle a cependant été brevetée par plusieurs auteurs, notamment par Scheuble (2) pour la préparation de l'oxalate d'amyle, et par Groléa et Weyler (3) pour la préparation des éthers tartriques, bien que les éthers lactiques et tartriques aient déjà été obtenus précédemment, de cette manière, par MM. Wuyts et Bailleux (4). L'éthérification est également assez simple lorsqu'il s'agit d'éthers très volatils et, par suite faciles à éliminer au fur et à mesure de leur formation. C'est le cas, notamment, des formiates, acétates et propionates d'éthyle qui s'obtiennent dans ces conditions, suivant M. Bodroux (5), avec d'excellents rendements. Ce même procédé est d'ailleurs revendiqué dans un brevet de Helbronner et Criquebeuf (6).

Mais quand il s'agit d'éthérifier un acide par un alcool dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'eau, cette dernière ne peut plus être séparée par simple distillation, on peut alors facilement l'éliminer au moyen d'un artifice qui découle des travaux d'Young. Il suffit d'y ajouter un liquide volatil non miscible à l'eau mais qui forme avec elle un de ces mélanges dont le point d'ébullition présente un minimum et qui ont reçu le nom de mélanges azéotropiques. On s'est fréquemment servi de ce principe pour déshydrater des produits aqueux (alcools, etc.), ou pour éliminer l'eau formée dans le cours de réactions chimiques très diverses.

J'avais réussi à préparer également, de cette manière, très facilement l'oxalate d'éthyle. Il suffit de chauffer dans un ballon surmonté d'une colonne puissante un mélange d'acide oxalique, d'alcool et de chloroforme. On règle la chauffe pour que le thermomètre de la colonne se maintienne à 55-57°, il distille alors un mélange d'eau et de chloroforme, qui entraîne une certaine quantité d'alcool. Au moyen d'un dispositif très simple, le liquide condensé est reçu dans un séparateur qui élimine la couche aqueuse et renvoie le chloroforme dans l'appareil. On s'aperçoit que l'éthé-

(1) Bodroux, *C. R.*, t. 157, p. 1428.
(2) Scheuble, *Br. autrichien* 26857.
(3) Groléa et Weyler, *Br. français* 489033.
(4) Wuyts et Bailleux, *Bull. Soc. Chim. de Belgique*, 1920, t. 28, p. 57.
(5) Bodroux, *C. R.*, t. 156, p. 1079; t. 157, p. 1958.
(6) Helbronner et Criquebeuf, *D. R. P.* 334853.

rification est terminée lorsqu'il ne se forme plus d'eau. On distille alors le produit et on obtient un rendement de 75 à 80 0/0 en oxalate d'éthyle. On peut avantageusement remplacer le chloroforme par le benzène, la réaction est alors plus rapide et le rendement plus élevé, il atteint 80-85 0/0 en oxalate d'éthyle pur. Eb. = 180-184°.

Ces essais étaient terminés depuis longtemps lorsque j'eus connaissance d'une publication américaine des chimistes de la maison Kodak sur un procédé identique (1). Toutefois ils utilisaient le tétrachlorure de carbone en place de chloroforme. Un peu plus tard, le principe de l'élimination de l'eau, sous forme de mélanges azéotropiques, fut appliqué par M. Popelier (2) à la préparation des éthers oxydes.

Acétine de la glycérine.

Il m'a paru qu'il serait également intéressant d'utiliser ce principe à l'éthérification d'alcools peu volatils par des acides volatils, comme, par exemple, la préparation des éthers de la glycérine. On sait que les acétines sont utilisées dans l'impression des tissus pour faciliter la solution de certains colorants dans la couleur d'impression. A cet effet c'est la triacétine qui présente le pouvoir dissolvant le plus élevé. On obtient la triacétine en chauffant la glycérine anhydre avec de l'anhydride acétique (3), ou mieux en présence d'un catalyseur comme le chlorure de zinc (4), le bisulfate de potasse (5), l'acide sulfonique du camphre (6). Il était intéressant d'essayer l'action de l'acide acétique sur la glycérine, en éliminant l'eau, au moyen de benzène ou mieux de toluène. Pour cela, on a chauffé dans un ballon, muni d'une colonne, 450 gr. de glycérine blonde à 28° avec 1260 gr. d'acide acétique et 1000 cc. de toluène. Il distille un mélange azéotropique bouillant à 83-85° qui, après condensation, est séparé en deux couches. Au bout de 75 à 80 heures d'ébullition il ne se forme plus d'eau, on chauffe alors le produit du ballon dans le vide, au bain-marie, pour éliminer le toluène, et on peut ensuite le distiller dans le vide, il bout à 155-156° sous 15 mm.

Analyse. — I. 3^{gr},808 demandent pour être saponifiés 2^{gr},422 de KOH. — 3^{gr},307 demandent pour être saponifiés 2^{gr},100 de KOH.

D'où indice de saponification trouvé, 636, 635; calculé pour la triacétine 770, pour la diacétine 636,6.

L'éthérification s'est donc arrêtée dans ces conditions à la *diacétine*.

Dans un brevet français (7) publié au moment où je m'occupais de cette question, il est dit qu'en ajoutant, en plus, un catalyseur comme l'acide sulfurique, on obtient alors la triacétine avec un

(1) Hultmann, Davis et Clarke, *J. amer. chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 3?.
(2) Popelier, *Bull. Soc. Chim. de Belgique.*
(3) Farbenfabrien Bayer, *D. R. P.* 347897.
(4) Perkin, Simonsen, *Chem. Soc.*, t. **87**, p. 858.
(5) Böttinger, *Am. Chem.*, t. **283**, p. 359.
(6) Reychler, *Centralblatt*, 1900, t. **1**, p. 1042.
(7) Mendes da Costa et Kheifferz, *Br. français* 510362.

rendement de 80-85 0/0 de la théorie. Vers la même époque on a breveté plusieurs procédés d'éthérification de la glycérine. C'est ainsi que Grolea et Weyler (1) chauffent la glycérine avec un grand excès d'acide acétique et distillent l'eau formée, ou qu'on a fait passer les vapeurs de glycérine dans les acides gras chauffés (2) à l'air libre ou dans le vide (3).

Formines de la glycérine.

La monoformine s'obtient aisément, en chauffant au bain-marie la glycérine avec l'acide formique à 88 0/0 (4), mais la diformine nécessite l'emploi d'acide formique anhydre (5). En appliquant le procédé décrit à propos de la diacétine à l'acide formique à 80 0/0 on obtient la *diformine* avec un très bon rendement. Il distille un mélange d'acide formique, d'eau et de solvant volatil qui se sépare en deux couches après condensation : la couche aqueuse renferme environ 56 0/0 d'acide formique entraîné.

La diformine obtenue est un liquide $Eb_{18} = 158\text{-}160^{\circ}$.

Analyse. — I. $3^{gr},6805$ de produit exigent pour la saponification $2^{gr},7825$ de KOH. — II. $4^{gr},0890$ de produit exigent, pour être saponifiés, $3^{gr},108$ de KOH.

D'où indice de saponification trouvé, 756, 760, calculé pour la diformine 756,8.

Ainsi l'éthérification s'arrête encore au terme diformylé. On n'a d'ailleurs jamais isolé une triformine de la glycérine, tandis qu'on connaît la triformine de l'éthylglycérine (Delaby).

Laboratoire de la Société des matières colorantes
et produits chimiques de Saint-Denis.

N° 55. — Action de l'hypochlorite d'éthyle sur les organomagnésiens mixtes et sur les magnésylamines; par J. F. DURAND et R. NAVES.

(14.4.1925.)

Nous avons préparé l'hypochlorite d'éthyle par la méthode décrite par Sandmeyer, à qui l'on en doit la découverte. Diverses remarques nous ont amenés, au cours de cette préparation, à la modifier légèrement et à compléter les données encore peu nombreuses que l'on possède sur ce corps intéressant.

Nous nous proposons, dans la présente communication, après avoir donné la bibliographie des éthers hypochloreux, de décrire successivement l'appareil que nous avons employé pour préparer l'hypochlorite d'éthyle, et les réactions de ce corps sur les organomagnésiens et les magnésylamines.

Nous réservons pour un prochain mémoire l'étude de quelques

(1) Grolea et Weyler, *Br. français* 489033.
(2) Technical research Work, *Br. français* 531108.
(3) Ulzer, Batik et Sommer, *D. R. P.* 189839.
(4) Kœhler, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1913, t. **13**, p. 1103.
(5) Nithit-Fabrik, Kœpenick *D. R. P.* 199873. *Br. français* 385618.

autres réactions de l'hypochlorite d'éthyle et leur interprétation en harmonie avec les connaissances acquises sur l'acide hypochloreux et ses sels.

On sait que Sandmeyer (1), en 1885, a préparé pour la première fois les éthers hypochloreux, en faisant barboter un courant de chlore dans une solution aqueuse de l'alcool correspondant additionnée de soude. Il a obtenu ainsi les hypochlorites de méthyle et d'éthyle, sous forme d'huiles jaunâtres venant surnager le liquide, et bouillant respectivement à 12 et à 36°. Ces corps se décomposaient spontanément; la chaleur d'une part, l'action photochimique de la lumière d'autre part, favorisant la décomposition, qui affectait parfois l'allure d'une très violente explosion.

Sandmeyer a indiqué que l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique agissent sur l'hypochlorite d'éthyle $C^2H^5.OCl$ en mettant en liberté respectivement du brome et de l'iode.

En 1895, Nef (2) a fait réagir le cyanure de potassium sur l'hypochlorite d'éthyle et a obtenu des dérivés imino-oxéthylés.

Gutmann (3), en 1917, a étudié l'action de cet éther sur l'arséniate de sodium.

K. Schäfer (4), en 1915 et 1919, a préparé l'hypochlorite d'éthyle par la méthode de Sandmeyer, en insistant sur la nécessité de refroidir à l'eau glacée la solution qui doit réagir sur le chlore. Il a étudié le spectre d'absorption dans l'ultra-violet des acides et des sels hypoiodeux, hypobromeux et hypochloreux, ainsi que des éthers de ce dernier acide. Il a trouvé pour l'acide hypochloreux et l'hypochlorite d'éthyle des courbes d'absorption très sensiblement identiques: les hypochlorites métalliques, au contraire, en solution, ont montré une allure tout à fait opposée, même dans le cas où, par l'addition du chlorure métallique correspondant, on diminuait notablement l'ionisation de l'hypochlorite.

L'auteur conclut en faveur des formules proposées par Hantszch (5) pour les hypochlorites, selon les schémas de coordination de Werner (6).

Plus récemment, en 1923, Chattaway et Backeberg (7) ont préparé par la méthode de Sandmeyer les éthers hypochloreux des alcools *n*-propylique, *n*-butylique et amyliques (huile de fusel).

Enfin, cette année même, M. C. Taylor, R. B. Mac Mullin et C. A. Gammal (8) ont décrit la préparation de solutions, dans le

(1) SANDMEYER, *D. ch. G.*, 1885, t. **18**, p. 1767, et *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 857.

(2) NEF, *Lieb. Ann.*, 1895, t. **287**, p. 274.

(3) GUTMANN, *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 1717.

(4) K. SCHÄFER, *Zeit. f. Elektrochemie* 1915, t. **21**, p. 187, et *Zeit. physik. Chem.*, 1919, t. **93**, p. 316.

(5) HANTSZCH, *D. ch. G*, 1917, t. **50**, p. 422.

(6) WERNER. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3 Aufl. (Braunschweig, 1913.)

(7) CHATTAWAY et BACKEBERG, *Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 2999.

(8) M. C. TAYLOR, R. B. MAC MULLIN, C. A. GAMMAL, *J. Am. Ch. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 395.

tétrachlorure de carbone, des hypochlorites des radicaux alcoyliques primaires, secondaires ou tertiaires, de C_1 à C_5 inclusivement, et de l'hypochlorite de benzyle. Ils ont remarqué que les hypochlorites d'alcools secondaires sont plus stables que ceux des alcools primaires; ceux des alcools tertiaires le sont encore davantage. Ils n'ont pas réussi à obtenir les éthers hypochloreux du glycol et de la glycérine.

Ils indiquent la décomposition spontanée de l'hypochlorite d'éthyle avec formation d'acide chlorhydrique et d'aldéhyde, ce dernier réagissant sur une nouvelle quantité d'éther hypochloreux, pour donner de l'acétate d'éthyle. Ils n'insistent pas, d'ailleurs, sur le mécanisme de la réaction et ne font pas mention d'un dégagement de chlore.

La cryoscopie, la densité de vapeurs et l'analyse centésimale de l'hypochlorite d'éthyle, qu'ils ont préparé, pour la circonstance, par la méthode de Sandmeyer non modifiée, leur ont donné la formule C^2H^5OCl, d'où ils ont conclu qu'il s'agit bien là d'un éther hypochloreux.

Ces auteurs ont ensuite étudié longuement l'hydrolyse de l'hypochlorite d'éthyle, en solution dans le tétrachlorure de carbone, par la méthode de Jakowkin (1).

I. — *Préparation de l'hypochlorite d'éthyle.*

Nous avons fait usage de la méthode de Sandmeyer (1); mais nous avons été amenés à modifier, à la suite de quelques expériences préliminaires, l'appareil employé par ce savant.

L'appareil de Sandmeyer consistait essentiellement en un tube incliné sur l'horizontale et fermé à sa partie inférieure par un robinet de verre. Le tube étant entouré d'une chemise à circulation d'eau froide (eau de la canalisation urbaine) et rempli d'une solution d'une partie de soude et d'une partie d'alcool dans neuf parties d'eau, on faisait arriver par la base, le robinet étant ouvert, un courant de chlore.

L'hypochlorite formé se rassemblait à la partie supérieure et était recueilli, à la fin de l'expérience en se servant du tube à réaction comme d'un décanteur.

Le modifications que nous avons introduites sont les suivantes :

1° Le tube à réaction était formé d'une série de boules séparées par des étranglements, pour faciliter le barbotage du chlore.

2° L'eau du réfrigérant était refroidie à 0°, comme l'a recommandé K. Schäfer.

3° La partie supérieure du tube à réaction était rétrécie et soudée directement au tube servant à évacuer l'excès de chlore. De cette manière, tout contact de l'éther hypochloreux avec un bouchon, contact qui peut occasionner de dangereuses explosions, se trouve évité.

4° Le réfrigérant entourant le tube à réaction était enveloppé lui-même d'une double épaisseur de toile métallique, destinée à préserver éventuellement l'opérateur.

(1) JAKOWKIN, *Zeit. f. physik. Chem.*, 1899, t. **29**, p. 613.

Cette précaution nous a paru nécessaire à la suite d'une explosion due à l'arrêt accidentel de la circulation d'eau, et qui a pulvérisé la partie supérieure de l'appareil.

5° L'évacuation du chlore en excès était favorisée par une légère aspiration produite à l'aide d'une trompe, de façon à éviter toute fuite du chlore dans l'atmosphère du laboratoire.

6° Le robinet de verre qui se trouve à la base du tube à réaction était débarrassé de toute trace de vaseline et lubrifié avec une solution concentrée de soude.

7° Un dispositif convenable permettait de mettre instantanément l'appareil générateur de chlore en communication avec l'extérieur du laboratoire quand l'opération était terminée.

8° La solution alcaline de l'alcool était saturée de chlorure de sodium. Cette addition a pour effet, d'une part de relarguer l'hypochlorite organique, propriété que Sandmeyer a remarquée, et d'autre part de faciliter son surnagement, sa densité différant peu de celle de l'eau.

Dans ces conditions de préparation, l'hypochlorite d'éthyle se sépare sans difficultés, sous forme d'une huile jaunâtre.

La distillation au bain-marie, du produit brut, sous la pression de 758 mm., a donné un liquide *incolore*, huileux, d'une odeur forte, bouillant à 36°. Il constitue l'hypochlorite d'éthyle pur. Sa densité a été trouvée $D_4^{-6} = 1,013$. Le volume atomique du chlore dans l'hypochlorite d'éthyle, a été calculé à partir de cette densité, en admettant pour l'oxygène le volume atomique qui lui a été reconnu dans le groupement C.OH. Avec ces données, le volume atomique du chlore a été trouvé égal à :

$$78,15 - [11 \times 2 + 5,5 \times 5 + 7,8] = 20,85$$

Cette valeur est un peu différente de celle que possède le chlore dans la liaison $\equiv$C–Cl et qui est 22,80.

L'hypochlorite d'éthyle jaunit rapidement à la lumière, *avec dégagement de chlore.*

II. — *Action de l'hypochlorite d'éthyle sur les organomagnésiens de Grignard.*

Théoriquement, on pouvait espérer que l'hypochlorite d'éthyle, qui est soluble sans décomposition dans l'éther anhydre réagirait sur les organomagnésiens suivant l'une des deux équations :

$$\text{(I)} \qquad \begin{matrix} R\text{—}MgX \\ + \\ C^2H^5O\text{-}Cl \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} MgX \\ | \\ Cl \end{matrix}$$

$$\text{(II)} \qquad \begin{matrix} R\text{—}MgX \\ + \\ Cl\text{-}OC^2H^5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \\ | \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} MgX \\ | \\ OC^2H^5 \end{matrix}$$

L'expérience a été réalisée en faisant tomber dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium, renfermant 3 gr. de métal, une solution éthérée de la quantité correspondante, soit

10 gr. de $C^2H^5.OCl$, les deux liquides étant maintenus à 0°. Il se forme immédiatement un précipité blanc, qui se rassemble aussitôt. Après filtration à l'abri de l'air, en employant très avantageusement l'appareil décrit par J. Houben (1), le liquide a été recueilli et soumis à la distillation fractionnée. Après avoir chassé l'éther, nous avons recueilli un liquide incolore, d'odeur benzénique agréable, bouillant à 132° et dans lequel nous avons constaté la présence du chlore par la méthode au fil de cuivre de Beilstein : c'est bien du chlorobenzène. La masse de ce corps atteignait 12gr,5, alors que la théorie indiquait, pour la réaction II, 14gr,1. Le résidu de la distillation du chlorobenzène consistait en une goutte d'un liquide brun à odeur phénolique. Le précipité blanc, traité par l'eau, a donné. avec un effet thermique élevé, un liquide qui, distillé, a fourni, dans les premières portions, une solution aqueuse riche en éthanol. Ce précipité blanc est donc bien un alcoolate de magnésyle $C^2H^5O.MgBr$: c'est le corps qui se forme, comme on sait, par l'action des alcools (2) ou de l'oxygène (3) sur les organo-magnésiens.

La solution aqueuse, résultant de la décomposition du précipité et qui doit renfermer $Mg<^{OH}_{Br}$, donnait bien à la fois les réactions des constituants magnésium et brome et ne renfermait pas de chlore en quantité notable.

La réaction de l'hypochlorite d'éthyle sur l'organo-magnésien s'est donc déroulée essentiellement suivant l'équation II.

III. — *Action de l'hypochlorite d'éthyle sur les magnésylamines.*

L'action de l'hypochlorite d'éthyle, sur les magnésylamines — obtenues par l'action des amines primaires ou secondaires (4) sur le réactif de Grignard — pouvait s'exercer, *a priori*, suivant l'une des deux équations :

$$\text{(I)}\quad \begin{matrix} R^2N\text{–}MgX \\ C^2H^5O\text{–}Cl \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R^2N \\ | \\ C^2H^5\text{–}O \end{matrix} + \begin{matrix} MgX \\ | \\ Cl \end{matrix}$$

$$\text{(II)}\quad \begin{matrix} R^2N\text{–}MgX \\ Cl\text{–}OC^2H^5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R^2N \\ | \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} MgX \\ | \\ O\text{–}C^2H^5 \end{matrix}$$

L'expérience a été faite en versant, dans une solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium, renfermant 3 gr. de métal, la quantité calculée, soit 11gr,6 d'aniline, ce qui a donné un vif dégagement d'éthane, tandis que la magnésylamine formée, $C^6H^5.NH.MgBr$,

(1) J. Houben. *Die Methoden der Organischen Chemie*, 2 Aufl., 1. Band, s. 413 (Leipzig, 1921).
(2) Tschugaeff, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 3912.
(3) L. Bouveault, *Bull. Soc. Chim.* [3], 1903, t. 29, p. 1051. — F. Bodroux, *C. R.*, 1903, t. 136, p. 158, et *Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. 31, p. 31-33.
(4) L. Meunier, *C. R.*, 1903, t. 136, p. 758, et *Bull. Soc. Chim.* [3], 1903, t. 29, p. 314. — J. Houben, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 3978.

restait en solution. Après refroidissement à — 25°, l'addition d'une solution éthérée, également refroidie, d'hypochlorite d'éthyle, contenant la quantité calculée, soit 8 gr. de ce dernier corps, produisait un précipité blanc qui se rassemblait facilement. Après avoir été filtré, comme dans l'expérience précédente, ce liquide a été chauffé pour en chasser l'éther; le résidu solide a été soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau.

Les premières portions entraînées consistaient en un liquide jaune, à odeur piquante et intense de raifort.

Le portions qui passaient ensuite étaient colorées en jaune orangé, tandis que des gouttelettes huileuses d'un beau rouge se condensaient dans le réfrigérant. Après refroidissement de l'appareil, la substance rouge, qui s'était solidifiée, a été recristallisée dans l'éther de pétrole; elle a donné des lamelles orangées, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, renfermant de l'azote, et de point de fusion 68° : c'est de l'azobenzène.

Le liquide huileux a fourni par distillation, dans un petit ballon de Wurtz, une fraction passant à 206-208°, de couleur ambrée, possédant encore l'odeur de raifort, contenant de l'azote et du chlore. Son point de fusion est voisin de — 12°. Elle donne un dérivé acétylé fondant à 87°. Ces constantes concordent avec celles de l'ortho-chloraniline et de l'acétyl-*o*-chloraniline.

En continuant la distillation, nous avons obtenu une seconde fraction, passant à 232-238°, se condensant en aiguilles blanches soyeuses, fondant à 72°,5, renfermant de l'azote et du chlore : ce sont les constantes de la parachloraniline.

Il reste dans le ballon une substance bleue, qui n'a pu être distillée sans décomposition.

Il est très vraisemblable que le corps à odeur de raifort, que nous n'avons pas isolé, et qui n'existait certainement qu'en très petites quantités, représente ce qui reste de la phénylchloramine, formée dans la réaction primaire se déroulant suivant l'équation II. On sait, en effet, que toutes les chloramines connues possèdent une odeur piquante et désagréable. La formation d'ortho- et de parachloranilines ne peut résulter que de la transposition de cette substance, transposition habituellement observée, comme on sait, chez les chloramines benzéniques (1).

La formation d'azobenzène, à partir de la phénylchloramine, s'est faite suivant l'équation :

$$2C^6H^5\text{-}NHCl \longrightarrow C^6H^5\text{-}N=N\text{-}C^6H^5 + 2HCl$$

Elle rappelle la formation du stilbène à partir du chlorure de benzyle, en présence de l'hydrate d'hydrazine par exemple, qui s'empare de l'acide chlorhydrique libéré.

Dans notre expérience, cet acide a pu être éliminé par une portion des amines dont nous avons observé la formation.

En résumé : 1° L'hypochlorite d'éthyle réagit, au sein de l'éther anhydre, sur le bromure de phénylmagnésium, en donnant du chlorobenzène et du bromure d'éthoxy-magnésium.

(1) CHATTAWAY et ORTON, *Chem. Soc.*, t. **75**, p. 1046 et *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 3572. — FRY, *Am. Chem. J.*, 1912, t. **34**, p. 667.

2° L'hypochlorite d'éthyle réagit, dans le même solvant, sur le bromure de magnésium-aniline, en donnant le bromure d'éthoxymagnésium et la phénylchloramine. Ce dernier corps, qui paraît instable dans nos conditions opératoires, se transforme en partie en azobenzène avec élimination d'acide chlorhydrique, tandis qu'une autre portion se transpose en un mélange d'ortho- et de parachloraniline; on obtient en outre une substance bleue, que nous n'avons pas étudiée.

Laboratoire de Recherches de Chimie
de la Faculté des Sciences de Toulouse.

N° 56. — Action des amines aromatiques sur la thiosemicarbazide (communication préliminaire); par M. H. MAZOUREWITSCH.

(16.4.1925.)

Il y a quelque temps, dans le t. **35**, p. 1183, de ce *Bulletin*, un de mes travaux a paru sous le titre « Action des amines aromatiques sur le chlorhydrate de semi-carbazide ». Dans ce mémoire, je mentionnais mon intention d'appliquer cette réaction à la thiosemicarbazide.

Aujourd'hui, j'ai obtenu, par action de l'aniline, des *o*, *m* et *p*-toluidines et de la benzylamine sur la thiosemicarbazide, dans des conditions analogues à celles que j'ai communiquées, des substances qui cristallisent parfaitement dans l'alcool, se dissolvent dans les alcalis et qui sont probablement des dérivés du triazol.

A partir de l'aniline, j'ai obtenu une substance F. 261-262°,5 (déc.). Les *o*, *m* et *p*-toluidines et la benzylamine m'ont fourni des corps qui fondent respectivement et 228-229°, 234-236°, 272-274° et 161-163°.

Je poursuis en même temps l'étude de l'action des amines aromatiques sur l'hydrazodithiocarbonamide, la monophénylhydrazodithiocarbonamide et l'hydrazodicarbonthiophénylamide.

Les conditions de travail extrêmement défavorables m'empêchent d'achever rapidement ces recherches que j'ai commencées au mois de mai 1924; j'espère cependant pouvoir faire une communication plus détaillée dans un avenir assez rapproché.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Kief.)

N° 57. — Nouvelles recherches sur les essences de cristemarine de diverses régions de la France; par MM. Marcel DELEPINE et André LONGUET.

(1.5.1925.)

Lors d'un travail sur l'essence de criste-marine (*Crithmum maritimum L.* Omb.), provenant de diverses régions de la France, MM. Delépine et de Belsunce avaient observé que les essences de la région méditerranéenne se différenciaient (quantitativement) de celles de la Manche et de l'Océan (1).

En ce qui concerne les densités à la température ordinaire, par

(1) M. Delépine et G. de Belsunce, *Bull. Soc. chim.* [4], 1918, t. **23**, p. 24.

exemple, on relevait les caractéristiques suivantes, légèrement variables d'ailleurs d'une récolte à une autre, auxquelles nous joignons celles de deux essences de plantes récoltées à l'Ile Tatihou et à Saint-Quay.

Lieu et date de récolte.	Ombelles	Tiges et feuilles	Racines
Nice (cap Ferrat, 1913)	0,891	0,882	»
Antibes (fort Carré, 1913)	0,902	0,882	0,895
Cran-aux-Œufs (Pas-de-Calais, 1913)	0,991	1,087	1,125
Ile Tatihou (Manche, 1920)	»	1,022	»
Saint-Quay (Côtes-du-Nord, 1919)	0,987	»	»
Batz (Loire-Inférieure, 1913)	0,963	1,007	»
Chatelaillon (Charente-Inf., 1908)	0,973	1,052	»
Biarritz (Basses-Pyrénées, 1913)	»	0,974	»

La densité des essences méditerranéennes est de beaucoup plus faible que celle des autres et surtout, ce qui est fort net, ne varie guère avec la partie de plante utilisée. Nous rappelons que l'essence de criste-marine française contient principalement du *d*-pinène ($d = 0,86$ env.), du *p*-cymène ($d = 0,86$), du crithmène ($d = 0,86$), du thymate de méthyle ($d = 0,94$), de l'apiol d'aneth ($d = 1,16$), un alcool indéterminé et une paraffine fus. à 63°, ces deux derniers en très faible proportion (1). MM. Francesconi et Sernagiotto ont caractérisé dans une essence sarde le *d*-phellandrène, le crithmène, la *p*-cymène, l'apiol d'aneth et la paraffine.

Les résultats observés indiquent évidemment que les essences de Nice et d'Antibes sont beaucoup plus riches en carbures que les autres, et beaucoup plus pauvres en apiol d'aneth. Les auteurs faisaient cette réflexion qu' « il serait curieux de semer en un même lieu, dans un même terrain, des graines de plantes poussées sur la côte méditerranéenne ou la côte océanique, pour vérifier si ces différences persisteraient », ce qui serait le cas, s'il s'agissait d'espèces ou même des variétés différentes. C'est ce projet que nous avons mis à exécution (2).

(1) Dans leur travail, MM. Delépine et de Belsunce rapportent qu'ils n'ont pas caractérisé le *d*-pinène dans les essences méditerranéennes; ils étaient seulement arrivés à une portion de quelques grammes de carbure de tête, ayant $(\alpha)_D = +17°$, passant à 65-75° sous 30 mm. L'un de nous s'est assuré sur les 2gr,2 de cette essence de Nice qui se trouvaient encore au laboratoire qu'elle contenait un *d*-pinène au moins aussi actif que celui qu'il avait retiré de l'essence de l'Océan (M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* (4), 1910, t. 7, p. 468), soit $(\alpha)_D = +48°$ environ, grâce à la transformation en acide pinonique actif, puis en la semicarbazone de cet acide.

(2) On trouvera plus de détails dans la thèse de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie), soutenue par M. André Longuet en juin 1924, sous le titre : Contribution à l'essence de criste-marine (Presses univ. de France, Paris, 85 pages).

Nous avons fait récolter, en 1920, des graines d'une part, dans la baie d'Angoulins-sur-Mer (Char.-Inf.), sur l'Océan, et d'autre part, à Antibes (Alpes-Mar.) sur la Méditerranée. Les unes et les autres furent semées : 1° à Antibes, dans le jardin de la villa Thuret, hors du voisinage immédiat de la mer, grâce aux bons soins de M. Poirault, directeur de la villa, que nous sommes heureux de remercier ici ; 2° à Moret-sur-Loing, en Seine-et-Marne, dans le jardin de M. P. Longuet, donc dans une région toute nouvelle pour la plante, très éloignée de la mer.

Les plantes poussèrent dans tous les cas, mais avec plus ou moins de facilité. En 1921, à Antibes, la plante océanique ne fournit qu'un pied fleuri ; la plante indigène fleurit dans la proportion de 30 à 40 0/0, mais devant la maigreur de la végétation, M. Poirault préféra ne pas faire de récolte ; comme la criste-marine est vivace, il la laissa sur pied pour l'année suivante. En 1922, il fut, en effet, récolté 23 kilos de plante océanique et 17 kilos de méditerranéenne. En 1921, à Moret, les graines semées sous châssis, au printemps, mirent deux mois à sortir ; repiquées en pleine terre, elles souffrirent beaucoup, malgré des arrosages réguliers, de la sécheresse exceptionnelle de 1921, de sorte qu'on ne fit pas non plus de récolte en 1921 ; mais on en fit deux successivement en 1922 et 1923 ; en cette dernière année, la plante méditerranéenne qui s'était toujours montrée plus florissante formait de larges touffes de 50 cent. de hauteur ; l'océanique ne dépassa pas 30 cent. et fournit peu de graines. Quoi qu'il en soit, la culture de la criste-marine est possible hors de son habitat normal : il est intéressant de rappeler que les anciens botanistes mentionnaient la plante cultivée.

Nous avons soumis nos plantes à la détermination de la matière sèche, des cendres, du chlore et du calcium. L'état d'hydratation est resté sensiblement le même que dans l'habitat normal (87-90 0/0) ; le poids des cendres par rapport à la matière sèche avait plutôt baissé (17-24 0/0 suivant les échantillons, au lieu de 20-30 0/0, mais c'est surtout la teneur en chlorures qui avait diminué, fait assez naturel puisque l'on avait éloigné la plante du bord de la mer ; par contre, la teneur en calcium s'était nettement relevée (3-4 0/0 de Ca au lieu de 2,2 pour les plantes récoltées sur roches calcaires et 0,26 pour une récoltée sur granit).

Les essences furent préparées avec les plantes de 2e année récoltées à Antibes (1922) et avec celles de 2e et de 3e années récoltées à Moret (1922 et 1923). Il fut possible en quelques cas de recueillir séparément les essences provenant des tiges et des feuilles (avec leurs ombelles) et des racines, et d'effectuer les comparaisons projetées avec les essences de plantes poussées naturellement. Comme avec celles-ci, il arriva que l'essence passée au début fut plus légère que l'eau pour devenir plus dense à la fin ; on put même recueillir séparément ces diverses portions, mais il n'en sera pas fait état dans le tableau suivant qui résume les résultats les plus importants.

En gros, les rendements sont restés du même ordre que pour les plantes spontanées. Mais de ce tableau, un résultat tout à fait net se dégage.

La criste-marine méditerranéenne, dès la première année de cul-

Lieu de culture	Origine de la graine	Partie de plante	Poids	Essence	Densité vers 15°	Rotation sous 1 dm.
Antibes 1922	Médit...	T. et F.......	17kil	16gr	0,905	3°
		Rac..........	9	3,5	0,903	5,7
	Océan...	T. et F.......	23gr	69gr	1,031	7,5
		Rac..........	8	4,4	1,049	»
Moret 1922	Médit...	T. et F.......	7,2	9	1,005	2,5
	Océan...	T. et F.......	4,3	7	1,08	2,3
Moret 1923	Médit...	T. et F. Omb.	9,6	39	1,012	10,1
	Océan...	T. et F.......	2	»	»	»

ture à Moret donnait une essence de tiges et feuilles (avec quelques graines) de densité comparable à celle des essences de criste-marine des côtes de l'Océan; il en fut de même la deuxième année; le pouvoir rotatoire lui-même se releva, ce qui indiquait une forte production de *d*-pinène. La criste-marine océanique cultivée à Moret avait gardé ses caractères primitifs. Par contre, à Antibes, chaque plante était restée la même que dans son habitat normal, la deuxième année de sa croissance.

N'ayant pas poursuivi plus longtemps nos plantations, nous ignorons quel temps, il aurait fallu, à Antibes, pour que leurs caractères se confondissent, mais les résultats obtenus à Moret sont suffisants pour qu'on ne puisse s'arrêter à l'hypothèse que les cristes-marines de l'Océan et de la Méditerranée sont deux variétés ou espèces différentes, puisqu'en un an de transplantation à Moret les caractères de leurs essences se confondaient.

Nous avons vérifié que tous les échantillons d'essence, sans exception, contenaient du thymate de méthyle et de l'apiol d'aneth. Par exemple, la teneur en apiol de l'essence de plante méditerranéenne poussée dans le jardin de la villa Thuret était de 14 0/0; à Moret, elle se haussait à 50 et 52 0/0, en 1922 et 1923. L'évolution était indubitable vers le type océanique.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 58. — Sur la chimie du pinène. I. Action des pinènes sur certaines combinaisons susceptibles de libérer des hydracides; par I. L. KONDAKOW [VI] (1) et S. SAPRIKIN.

(22.2.1925.)

Avant la guerre, on avait fait au laboratoire de l'ancienne Université de Jourjev des recherches systématiques pour enlever à

(1) *Ch. Zeit.*, t. 25, p. 131 (n° 13), 1901; t. 25, p. 609 (n° 57), 1901; t. 29, p. 1225 (n° 95), 1905; *Annales de l'Univers. de Jurjev*, 1915, t. 23 (n° 3); *Le caoutchouc et la gutta-percha*, t. 21, p. 12163 et 12489, 1924; t. 22, 1925.

l'aide des composés organiques de diverses fonctions non saturées, les acides et particulièrement les hydracides de combinaisons organiques contenant ces hydracides ainsi que de sels d'hydracides à bases organiques et inorganiques. Une partie de ces recherches était terminée déjà en 1910, mais elles ne furent pas publiées, parce qu'à partir de juin 1910, un échange de correspondance en vue de l'utilisation industrielle des recherches actuelles (1) s'engagea avec différentes maisons étrangères, entre autres avec les maisons françaises « L'Oyonite » et « de Laire ».

C'est pourquoi seuls les comptes rendus du laboratoire de l'Université de Jurjev pour 1913 (2) annoncèrent, que le « premier assistant chargé de cours, S. A. Saprikin, prépare un rapport sur l'enlèvement des acides haloïdhydriques par les composés non saturés ».

Pendant la guerre un extrait de ce rapport fut publié en russe sous le titre de « Nouveau procédé pour enlever les acides haloïdhydriques » avec la date de réception à la rédaction des *Annales*, 18 novembre 1914 (3).

Postérieurement à cette publication, *six mois plus tard*, M. O. Asehan, publia, dans une Revue finlandaise un article daté du 28 décembre 1915 (4) sous le titre de « Uber das relative additions vermögen ungesättigter verbindungen ».

Dans cet article, il fait allusion à une communication précédente faite par lui le *15 mars 1915* à la Société finlandaise de chimie, qui dit textuellement : « Le professeur O. Aschan a communiqué certains résultats de ses recherches encore en cours, qui lui permettent d'établir la propriété qu'ont les hydrocarbures non saturés d'enlever l'acide chlorhydrique aux autres composés contenant des haloïdes et de l'hydrogène » (5).

Le contenu des deux extraits ci-dessus cités est tout à fait identique, comme on le voit, mais il y a entre les dates de publication de l'un et de l'autre *une différence de deux ans*.

Les exemples présentés par O. Aschan dans son article sont, à l'exception de deux, *absolument les mêmes* que ceux que reproduit notre extrait cité plus haut.

Il faut donc, en appréciant la valeur de ces recherches, tenir compte des corrections chronologiques que je viens d'indiquer.

Les résultats effectifs publiés ci-dessous appartiennent à un tout autre genre de recherches, dont rien de semblable n'existe, que je sache, dans la littérature chimique.

Ces recherches ont été entreprises pour établir si les acides peuvent être enlevés par des composés organiques non saturés préalablement préparés, ou en état de formation au cours de quelque réaction, et pour baser sur ces faits les conceptions théo-

(1) Cette correspondance existe encore.

(2) *Annales de l'Univ. de Jurjev*, 1914, n° 1, p. 58.

(3) *Annales de l'Univ. de Jurjev*, 1915, t. **23**, etc., [imprimé].

(4) *Ofversigt af Finska Vetenskaps-Societatens Forhandlingar*, t. **58**, Afb. n° 19, 1915-1916. Ce volume a été reçu à Jurjev en 1917.

(5) *Teknikern*, t. **25**, n° 931, p. 127, 1915; *Finska Kemistamfundets Meddelanden*, t. **24**, 1915.

riques, dont nous nous servons toujours dans l'explication du mécanisme de plusieurs processus d'isomérisation.

De telles isomérisations sont observées dans un grand nombre de cas: dans la préparation des haloïdanhydrides alcooliques avec formation inattendue de nouveaux composés; pendant la soustraction des acides à des hydrocarbures halogénés; dans différentes réactions synthétiques; dans les processus de polymérisation et dans beaucoup d'autres transformations chimiques.

Chemin faisant nous devions établir, d'une part, si les composés formés dans ces nouvelles conditions correspondent à ceux qu'on obtient par fixation directe des acides libres sur les composés non saturés et, d'autre part, élucider si ces hydracides sont enlevés à leurs combinaisons dans le sens ordinaire ou autrement.

Les composés non saturés qui ont servi étaient des hydrocarbures, des alcools, des acides, des cétones et autres corps cycliques, acycliques et hydrocycliques. Les composés halogénés employés étaient des hydrocarbures halogénés, des sels de bases diverses, amines, alcaloïdes, ammoniaque, etc.

La température des expériences variait dans des limites étendues depuis la température du laboratoire jusqu'à la température d'ébullition des composés non saturés qui ont servi pour l'enlèvement des acides. On a été souvent obligé de rechercher spécialement les conditions des expériences les plus favorables.

La durée des expériences a aussi été différente. Dans certains cas, la réaction était terminée en quelques minutes, dans d'autres elle durait des dizaines d'heures; à la température du laboratoire, parfois plusieurs mois.

Dans l'article présent, de caractère préliminaire, sont donnés et examinés seulement quelques groupes d'expériences, non encore systématisés et sans conclusion; nous avons l'intention de conclure plus tard, quand nous aurons élucidé certaines parties encore obscures de la question.

A. — Synthèse des chlor-, brom- et iodhydrates de pinène.

Préparation des chlorhydrates de pinène, gauche et droit, à partir du chlorhydrate de camphène inactif et des pinènes gauche et droit.

Le chlorhydrate de pinène, depuis les temps de Kind-Tromsdorf, se prépare, comme on le sait, en saturant le pinène sec par le gaz chlorhydrique sec à basse température en l'absence d'humidité. (1)

Notre méthode de préparation de ce chlorhydrate simplifie la fabrication industrielle en ce sens qu'elle permet d'éviter l'emploi d'un appareil spécial et, d'autre côté, elle exclut la nécessité du gaz chlorhydrique sec que l'on remplace par l'acide chlorhydrique industriel.

Pour la préparation du camphre de Kind, ou chlorhydrate de pinène, par notre méthode, on prend l'acide chlorhydrique en

(1) *Revue générale de chimie pure et appliquée*, t. 12, p. 192, 1909.

combinaison, à l'état de chlorhydrate de camphène, celui-ci est préparé suivant les indications de Riban (2), ou par simple traitement du camphène inactif industriel par l'acide chlorhydrique fumant ordinaire à la température de laboratoire, ou encore mieux à chaud (3). L'acide chlorhydrique qui reste à la fin de l'expérience, étant saturé par le gaz chlorhydrique est de nouveau utilisable ponr le même but.

Le chlorhydrate de camphène était desséché sur la chaux vive et n'était employé pour les réactions suivantes, que lorsque sa dissolution dans le pinène donnait des solutions parfaitement claires.

Le *pinène gauche*, préparé par fractionnement de l'essence de térébenthine française, était naturellement du mélange des isomères α et β; il avait, en moyenne, les propriétés suivantes : Eb. = 156-162°; $\alpha_D = -32°\text{-}28'$.

On a en outre essayé certaines fractions de cette essence contenant plus ou moins de pinène β. On y reviendra plus tard.

Le *pinène droit* a été séparé de l'essence de térébenthine grecque : Eb. = 156-157°; $\alpha_D = +40°\text{-}28'$.

Outre ces échantillons, nous nous sommes servis encore d'autres fractions des pinènes de l'essence de térébenthine russe du nord et du sud de la Russie, ainsi que des fractions pinéno-camphéniques de picéa (le pin blanc de Sibérie).

Les résultats dans tous les cas ont été, en général, les mêmes à l'exception de quelques détails, comme par exemple, le pouvoir rotatoire du camphre de Kind.

Dans des expériences préliminaires les produits de la réaction ne furent pas tous examinés en détail. Mais quand le caractère du processus fut bien élucidé, cet examen fut fait.

Toutes les expériences de préparation du camphre de Kind indiquées plus bas ont été faites dans l'appareil de Pfungst; dans les premières expériences en chauffant pendant 5 heures à 160°, mais quand on eut constaté que pour terminer la réaction il suffit de chauffer quelques minutes, la durée des expériences fut, en moyenne, d'*une demi-heure environ*. Les quantités des corps réagissants correspondaient exactement à l'équation :

$$C^{10}H^{16}HCl + C^{10}H^{16} = C^{10}H^{16} + C^{10}H^{16}HCl$$

si le chlorhydrate employé était pur. Mais s'il contenait encore un excès de camphène, non complètement saturé par le gaz chlorhydrique, on réduisait en conséquence la dose de pinène. Si les matériaux sont purs, une molécule de chlorhydrate de camphène se dissout complètement dans une molécule de pinène à la température ordinaire ou après un léger chauffage.

Quand la réaction est terminée, le mélange obtenu consiste en une masse cristalline, grumeleuse, du camphre de Kind et du camphène, imbibée d'un liquide contenant les restes de pinène, s'il avait été pris en excès, ou si les corps réagissants n'étaient pas tout à fait purs, ou à cause de la formation d'une certaine quantité des produits secondaires de la réaction, surtout en présence des traces

(2) *Ann. Chim. de Phys.* [V], t. 6, p. 363, 1875.
(3) *Chem. Zeit.*, 1901, t. 25, n° 13.

d'humidité. Dans tons ces cas, les cristaux formés du camphre de Kind ont été séparés des parties liquides et examinés après purification convenable ; les parties liquides étaient fractionnées d'abord sous pression réduite, puis les fractions inférieures qui s'en séparaient, distillées sous la pression atmosphérique.

Nous ne rapportons ici que quelques-unes de nos très nombreuses expériences.

Synthèse du chlorhydrate de pinène gauche.

Ou avait pris pour la réaction des quantités équimoléculaires de chlorhydrate de camphène et de pinène (Eb. = 156-162°; α_D = — 32°-28'). La température de la réaction était 160°. De la masse grumeleuse obtenue après la réaction, on avait isolé la partie hydrocarbure ne contenant pas de chlore : Eb. = 156-162°; α_D = — 1°,45'. De ce liquide, par congélation, on a séparé le camphène solide F. 40-42°, $\alpha_D = \pm 0$. La partie liquide, restant après séparation du camphène, bouillant à 157-163° et se solidifiant complètement par réfrigération. La partie bouillant entre 163-175° était très faible.

La partie cristallisable purifiée par une recristallisation dans l'alcool méthylique et le benzène fondait à 122-125°, avec un pouvoir rotatoire insignifiant : α_D = — 0°,28'. Ce produit était donc du camphre de Kind peu actif.

Ayant établi le fait, que les éléments de l'acide chlorhydrique du chlorhydrate de camphène sont enlevés par le pinène, il nous restait à déterminer l'influence de la durée du chauffage et de l'abaissement de la température.

L'expérience montre qu'il suffit de chauffer le mélange pendant quelques minutes à 160° pour obtenir une quantité considérable de camphre de Kind. En une demi-heure à 160°, on obtient 25 0/0 de chlorhydrate de pinène; en une heure, toujours à 160°, on a atteint 35 0/0 ; une troisième expérience pendant 3 heures, en a encore fourni davantage.

Ayant ainsi élucidé les conditions de la marche de cette réaction, nous avons fait des expériences avec des produits purs.

Ainsi un mélange de chlorhydrate de camphène, fus. à 150-152° et de pinène gauche (Eb. = 159-160°, α_D = — 32°,55') ayant avant le chauffage un pouvoir rotatoire de — 17°,2' fut chauffé à 160°. Après le chauffage le mélange avait un pouvoir rotatoire de — 5°,8'.

Par fractionnement de ce mélange, on a isolé un chlorhydrate cristallin, F. 123-125°, $[\alpha]_D$ = — 13°,4' (en solution benzénique). Les fractions hydrocarbures passant à 158-160° consistaient en camphène presque pur, avec de petites quantités de substances bouillant à 160-175° environ ; ces fractions représentaient 5 0/0 de l'essence employée.

Outre ces portions intermédiaires, on obtient encore 4-5 0/0 environ de produit visqueux dont nous nous occuperons ultérieurement.

Synthèse du chlorhydrate de pinène droit.

Un mélange des quantités équimoléculaires de chlorhydrate de camphène et de pinène de l'essence térébenthine grecque

(Eb. = 155°,5-156°, $\alpha_D = +40°,27'$) avec un pouvoir rotatoire de +18°,5 a été chauffé à 160°. Après chauffage, le mélange avait un pouvoir rotatoire $\alpha_D = +6°,30'$. Sous une pression de 15 mm. tout le mélange peut être distillé dans les limites de températures 58-108°; il reste un produit visqueux, contenant des quantités appréciables d'halogène. Par fractionnement ultérieur de la première partie, on a obtenu le camphène optiquement inactif.

Des fractions bouillant plus haut, on a obtenu du chlorure de bornyle droit après une cristallisation dans l'alcool méthylique et le benzène : F. 124°, $[\alpha]_D = +19°,3$. La partie intermédiaire entre le camphène et le « chlorhydrate de pinène » contient les haloïdes à basse température de fusion. Le produit visqueux ressemble à celui qu'on avait obtenu avec l'essence de térébenthine française; il y en avait 4 0/0.

Synthèse du bromhydrate de pinène gauche.

Le bromhydrate de camphène nécessaire a été préparé à partir du camphène inactif suivant la méthode de Semmler, ou à partir du camphène et de l'acide bromhydrique sursaturé. Préparé suivant cette dernière méthode, le bromhydrate de camphène a une forte coloration, ce qui ne nuit point à sa facile cristallisation. La solution du bromhydrate dans du pinène gauche (Eb. = 159-160°, $\alpha_D = +32°,55$), à 160°, a donné un produit tellement coloré, qu'il était impossible d'en observer le pouvoir rotatoire. Pour le purifier, le mélange a été distillé avec la vapeur d'eau. On a isolé le « bromhydrate de pinène » ou bromure de bornyle fondant à 83° environ; son pouvoir rotatoire, après une seule recristallisation dans l'alcool méthylique et le benzène était $[\alpha]_{D17,5} = -9°,6$.

Les hydrocarbures consistaient en camphène pur, bouillant à 158-159°, fondant à 42°. Entre 159-167°, on a obtenu une très petite quantité de matière; en outre, comme dans d'autres cas, on a observé au-dessus une portion consistant en un mélange de bromhydrate avec une petite quantité d'hydrocarbure et une quantité insignifiante de produit visqueux.

Synthèse de bromhydrate de pinène droit.

Le pinène droit de l'essence de térébenthine grecque qui a servi bouillait à 155°,5-156°; $\alpha_D = +40°,27'$. La réaction a été conduite dans les mêmes conditions que dans le cas du pinène gauche. On a isolé le camphène dans les portions des hydrocarbures à point d'ébullition bas. Les fractions de bromhydrate, bouillant à 90° environ [sous 14 mm.] ont donné le bromhydrate fus. à 80°, après recristallisation dans l'alcool méthylique, puis dans le benzène; $[\alpha]_D = +11°,8$. Il a été obtenu très peu des fractions intermédiaires et jusqu'à 4 0/0 des matières visqueux.

Synthèse de l'iodhydrate de pinène gauche.

L'iodhydrate de camphène qui a servi pour cette synthèse a été préparé suivant la méthode de Kondakow (1) à partir du cam-

(1) *Chem. Zeit.*, 1901, t. 25, p. 132.

phène inactif et de l'acide iodhydrique fumant. Cet iodure a été chauffé, à 160° avec une proportion équimoléculaire de pinène gauche, Eb. = 158°,5-159°,5, $\alpha_D = -33°,54'$. Le mélange, avant d'être chauffé était fortement coloré. Après chauffage, il s'est considérablement éclairci et son pouvoir rotatoire était $\alpha_D = -28°,32'$.

De ce mélange, par fractionnement sous une pression de 12 mm., on a isolé la partie des hydrocarbures bouillant à basse température, la portion intermédiaire contenant des quantités considérables d'iodure et la portion à T. Eb. = 108-109° sous 10 mm. Cette fraction constitue un liquide incolore, se colorant en jaune sous l'action de la lumière. Elle a les propriétés suivantes : $d_{18} = 1,4635$; $\alpha_D = -49°$; $[\alpha]_D = -33°,5$.

Refroidie, elle se solidifie en une masse cireuse, formée de cristaux aciculaires se solidifiant à — 8° et fondant à — 4°. Chauffé avec 25 parties d'eau au bain-marie, pendant 15 heures, cet iodhydrate perd 10,4 0/0 d'acide iodhydrique. D'après ces propriétés, il était clair que ce produit était l'iodhydrate de pinène gauche (iodure de bornyle). D'après les recherches de Deville (1), Bayer (2), et surtout de Wagner-Brickner (3) et Aschan (4), on sait que l'iodhydrate de pinène gauche a les propriétés suivantes : Eb. = 118°-119° (15 mm.); $d_{20} = 1,4635$; $[\alpha]_D = -33°,34'$ [préparé à partir du pinène ayant $[\alpha]_D = -37°,50'$]. Par conséquent, nous avons ici un produit ayant le pouvoir rotatoire maximum. Pour la caractérisation ultérieure de cet iodhydrate, on a préparé par la méthode de Kondakow (5) du bornylène, qui a été caractérisé par son oxydation en acide camphorique.

Synthèse de l'iodhydrate de pinène droit.

L'essence de térébenthine grecque avait la T. Eb. = 156-156°,5 ; $\alpha_D = +40°,39'$. Après chauffage avec l'iodhydrate de camphène, le mélange avait $\alpha_D = +30°,14'$. De ce mélange, on a séparé sous 11 mm., une fraction 109°-112°; $\alpha_{D18} = +51°,35$; $[\alpha]_D = +35°,2$; $d_{18} = 1,4636$; dans une autre expérience, sous 12 mm., on a eu une fraction 112-114°; $d_{18} = 1,4635$; $\alpha_D = +48°$.

Cet iodhydrate, comme le gauche, se solidifie en masse cristalline fus. à — 4°. Pour déterminer l'influence de l'humidité sur la marche de la réaction nous avons fait encore une expérience avec de l'iodhydrate de camphène également inactif, mais contenant une certaine quantité d'humidité. L'essence de térébenthine grecque était la même. On obtint, après fractionnement convenable, une portion ayant : $d_{17,5} = 1,4630$; $\alpha_D = +53°,16$; $[\alpha]_D = +36°,3$; cet iodhydrate correspond complètement à l'iodhydrate de pinène droit obtenu en absence d'humidité. Celle-ci he cause donc aucun changement considérable.

(1) *Ann. Chem.*, 1841, t. **37**, p. 182.
(2) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 826.
(3) *D. ch. G.*, t. **32**, p. 2302.
(4) *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 1006.
(5) *C.*, 1909, t. **2**, p. 1907.

Iodhydrate de pinène racémique.

Lorsqu'on mélange de quantités convenables des iodhydrates droit et gauche, décrits ci-dessus, on peut obtenir l'iodhydrate inactif; il a les propriétés suivantes.

Solidif. à — 8°; F. à — 5°,5; $Eb_{11,5}$ = 108-109°; $d_{17,5}$ = 1,4630; $\alpha_D = \pm 0$.

Ainsi, d'après ces expériences, on voit que les hydrocarbures hydroaromatiques non saturés, comme le pinène, enlèvent aux carbures bicycliques hydroaromatiques halogénés, comme le camphène, les éléments de l'hydracide et forment des chlor-, brom- et iodhydrates du pinène en régénérant le camphène. Des haloidhydrates de pinène, on a jusqu'à présent isolé les isomères correspondant aux bornéols droit et gauche. On soupçonne outre ceux-ci, encore la présence des haloidhydrates des alcools fenchyliques. Ces derniers n'ont pas été isolés en état pur; leur présence est très probable.

Tous ces faits démontrent définitivement que l'ordre de fixation au pinène des hydracides enlevés à des combinaisons organiques reste le même que celui qui a été observé dans le cas de fixation des hydracides libres.

Ayant établi ces faits, il était intéressant de rechercher quelle serait l'attitude des pinènes envers les hydrocarbures halogénés acycliques. Pour résoudre ces questions, on a fait des expériences avec des éthers halogénés d'alcools tertiaires, par exemple, de l'alcool amylique. Ces expériences avaient une certaine importance pour les synthèses des sesquiterpènes hydrogénés et de leurs dérivés.

B. — Synthèse du chlorure de *l*-bornyle a partir des pinènes et du chlorure de pentyle.

Pour cette synthèse nous nous sommes servis du chlorhydrate de triméthyléthylène et du pinène gauche (Eb. = 158-160°, α_D = — 34°, 18'). Le mélange, avant le chauffage, avait un pouvoir rotatoire de — 18°,15. En fractionnant le mélange après le chauffage, on a isolé le triméthyléthylène pur, puis, plus haut, du chlorhydrate de pinène solide, fus. à 124°, $[\alpha]_D$ = — 30°,4.

Ce chlorhydrate, traité par 25 parties d'eau suivant Boutlerow-Riban-Wagner (1) à 100°, a perdu 4,2 0/0 d'acide chlorhydrique; le résidu solide fondait à 120-123°. Comme produits secondaires de la réaction, on a obtenu une certaine quantité de diamylène et une quantité insignifiante d'un carbure facilement polymérisable, lorsqu'on le traite suivant la méthode de Bertram-Walbaum. Après une série d'expériences, des comparaisons et des considérations théoriques, il a été établi que c'était le pinène qui se polymérisait, contre toute attente, quand on employait cette méthode.

Il se forme en outre ici encore des dérivés des sesquiterpènes hydrurés. De ce fait, il est évident que nous avons ici deux pro-

(1) *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 2302.

cessus: le chlorure de pentyle se fixe sur le pinène, comme il a été établi par l'un de nous (1) dans le cas du menthène et ensuite, de ce premier produit, les éléments de l'acide chlorhydrique sont enlevés par le pinène ou l'amylène avec formation des dérivés voisins des sesquiterpènes; le schéma de leur formation sera donné dans un mémoire ultérieur.

Synthèse du chlorhydrate de pinène droit.

Le pinène droit avait temp. d'Eb. = 156-158°; $\alpha_D = +40°,27'$. Le mélange de ce pinène avec une quantité équimoléculaire de chlorhydrate de triméthyléthylène avant chauffage avait $\alpha_D = +21°,15'$. Après chauffage à 160°, α_D est tombé à $+9°,13'$. Par fractionnement des produits de la réaction, on a isolé aussi le triméthyléthylène pur et le chlorhydrate de pinène cristallisé, fus. à 125° avec $[\alpha]_D = +26°,1$, après purification.

Les autres produits de la réaction étaient les mêmes que dans le cas du pinène gauche.

Synthèse du bromhydrate de pinène gauche.

Pour cette synthèse, on a employé le bromhydrate de triméthyléthylène et le pinène de l'essence française ayant $\alpha_D = -34°,40'$. Le mélange avant le chauffage avait $\alpha_D = -19°,10'$, et, après chauffage à 130°, $-19°,45'$.

Parmi les produits de la réaction, on a isolé le triméthyléthylène, le reste du bromure d'amyle tertiaire et le bromhydrate gauche de pinène ayant les propriétés suivantes : F. 87-90°; $[\alpha]_{D17} = -29°,7$.

Comme produits secondaires, on a isolé du diamylène, du limonène et des composés voisins des sesquiterpènes hydrurés.

Synthèse de bromhydrate de pinène droit.

Le mélange de bromure d'amyle tertiaire et d'une fraction de pinène ayant $\alpha_D = +40°,45'$ avait, avant le chauffage, un pouvoir rotatoire $\alpha_D = 21°,12'$. Il a été chauffé comme ci-dessus à 130°.

Des produits de la réaction, on a isolé du triméthyléthylène, le reste de bromhydrate, du diamylène et un carbure monocyclique, se polymérisant facilement pendant son isolement, du camphène et les produits se ralliant aux sesquiterpènes.

Des fractions hautes, on a obtenu le bromhydrate de pinène, ayant F. 88-90°; $[\alpha]_D = +25°,6$.

Comme cette expérience a fourni du bromhydrate de pinène avec un pouvoir rotatoire un peu inférieur à celui obtenu à partir du pinène gauche, malgré le pouvoir rotatoire supérieur du pinène droit, il parut nécessaire de rechercher les causes de ce phénomène. Pour cela, on a fait une expérience de contrôle également avec le pinène droit, mais ayant un pouvoir rotatoire encore plus grand que le précédent, soit $\alpha_D = +41°,12'$. Le mélange avait avant le

(1) *Journ. f. prakt. Ch.* [2], 1902, t. 65, p. 99; *Bull.* [3], 1902, t. 28, p. 842.

chauffage un pouvoir rotatoire $\alpha_D = +23°,10'$. Le bromhydrate obtenu dans cette expérience après cristallisation dans l'alcool méthylique avait $[\alpha]_D = +26°,2$.

Par conséquent, dans les deux cas, il y a une certaine non-conformité dans les pouvoirs rotatoires des bromhydrates gauche et droit avec une tendance de diminution du pouvoir rotatoire chez ce dernier.

En comparant les propriétés des bromhydrates, obtenus par les méthodes décrites, avec les bromhydrates obtenus par saturation directe du pinène par le gaz bromhydrique, nous voyons que le pouvoir rotatoire du bromhydrate gauche obtenu correspond plus ou moins aux bromhydrate de Pesci (d'un pinène avec un pouvoir rotatoire inconnu), de Wallach, de Konradi. Quant au pouvoir rotatoire du bromhydrate droit, il y a ici une différence considérable, car les mêmes auteurs l'ont trouvé sans activité optique.

Tsakalotos-Papa Konstantinau ont abouti à la même conclusion, seulement deux ans après nous.

Les bromhydrates de haut pouvoir rotatoire ont été obtenus dans notre laboratoire par M. Maïsit, à partir des pinènes des essences de térébenthine française et grecque par saturation directe par l'acide bromhydrique gazeux. L'essence de térébenthine française à Eb. = 155-158° (737 mm.); $[\alpha]_{D20} = -37°,7$; $d = 0,862$, a fourni un bromhydrate solide F. à 86°, avec $[\alpha]_{D19} = -27°,08$. L'essence grecque, à Eb. = 154-155° (734); $d = 0,860$; $[\alpha]_{D19,5} = +47°,6$, a fourni un bromhydrate fus. à 85°, avec $[\alpha]_{D21} = +30°,8$.

Des expériences précédentes il apparaît qu'à 130° la réaction n'est pas totale, car il reste une certaine quantité et de pinène et de bromure d'amyle tertiaire. Pour obtenir une réaction totale, on a fait à température plus élevée des expériences qui seront décrites plus tard.

Les expériences ayant pour but l'obtention de l'iodhydrate de pinène à partir de l'iodhydrate de triméthyléthylène et des pinènes seront également décrites plus tard; une série d'observations a montré que le pinène enlève deux molécules d'acide iodhydriqne avec formation des diiodhydrates de dipentène.

Le pinène se comporte exactement de même envers d'autres composés analogues, contenant au lieu des halogènes des restes d'acides organiques. Cette partie de recherches est contenue dans le brevet L. Peufaillit [6.1923, II, 1153].

C. — Action des sels halogénés de certaines bases sur les pinènes.

La troisième série d'expériences a consisté à faire réagir les sels des hydracides de certaines bases sur des corps organiques non saturés. Parmi les nombreuses expériences effectuées à ce sujet nous n'en décrirons ici que quelques-unes; leur étude détaillée n'est pas encore terminée. En commençant l'étude systématique de ces recherches, on a été obligé, comme dans le cas précédent, d'établir par des expériences préliminaires que les acides, principalement des acides halogénés sont enlevés par des carbures non saturés même à des sels de bases énergiques comme les amines grasses,

les bases pyridiques, l'ammoniaque, etc. En même temps, il a été établi qu'il se forme pas moins de 100/0 de chlorhydrate de pinène et en outre du camphène, si on chauffe les sels de ces bases avec du pinène. Ici nous avons rencontré des difficultés, car il n'était pas toujours possible d'isoler les produits primaires de la réaction à cause de leurs transformations ultérieures, ou de l'impossibilité de les isoler suffisamment purs du mélange complexe obtenu. Le chlorhydrate formé dans la première phase de la réaction se transformait ultérieurement en camphène sous l'action des bases libérées. La présence de ce carbure a été démontrée par sa transformation en isobornéol par les méthodes de Kondakow et Bertram-Walbaum. En employant ces méthodes, on rencontrait des complications qui ont nécessité l'introduction des corrections. Ces complications étaient dues, premièrement, à l'isomérisation du pinène en camphène dans les conditions de l'expérience, ce qu'on ne pouvait prévoir d'après les données de la littérature; deuxièmement, aux erreurs causées par les défauts des méthodes mêmes d'éthérification du camphène mélangé avec d'autres hydrocarbures. Ici s'est manifestée la faillite complète de la méthode Bertram-Walbaum comme nous le verrons plus tard. A cause de cela il ne nous restait pour suivre la marche de la réaction quantitativement qu'à déterminer la quantité de base formée.

Expériences avec les haloïdes halogénés des triméthylamines.

Nous ne décrirons ici, comme exemple, que les expériences faites avec l'essence de térébenthine française; il n'y a pas de différences essentielles avec l'essence de térébenthine grecque.

a) Le chlorhydrate de triméthylamine et l'essence de térébenthine française, Eb. = 158-159°. $\alpha_D = -34°,1'$, à 160°, ont fourni un produit à odeur nette de triméthylamine et contenant une quantité considérable de chlore. Il a été d'abord séparé de l'amine par lavage, distillé avec les vapeurs d'eau et séché. Son pouvoir rotatoire était $\alpha_D = -35°,19'$. En fractionnant, on a séparé une partie composée d'hydrocarbures ayant les propriétés suivantes : Eb. = 156-161°, $\alpha_D = -36°,23'$; $d_{16,5} = 0,862$. En éthérifiant cette portion par la méthode Bertram-Walbaum on a obtenu l'isobornéol et un produit visqueux, un polyterpène. La fraction bouillant plus haut, contenant du chlore, malgré des fractionnements répétés, n'a pas fourni de camphre solide de Kind, bien qu'elle en contînt sans doute. Cela peut être établi : 1° par la température d'ébullition sous pression atmosphérique et sous pression réduite; 2° par la stabilité du chlorhydrate, qui ne se décompose pas même pendant les distillations sous pression atmosphérique; 3° par le pouvoir rotatoire, qui était de même sens que celui du pinène employé; 4° par sa réaction avec l'eau, lorsqu'on la traitait suivant Riban-Boutlerow-Wagner (la fraction considérée ne perdit que 1,21 0/0 de ClH); 5° par la transformation de ce chlorhydrate en camphène ou bornylène. Par conséquent, parmi les produits de la réaction se trouvaient le camphène, le reste du pinène, le dipentène et le chlorhydrate de pinène gauche.

b) Le bromhydrate de triméthylamine et la même essence, chauffés à 190°, ont fourni un mélange contenant la triméthylamine libre. Ce mélange, après purification appropriée par fractionnement, fut partagé en une partie contenant les hydrocarbures sans brome, et une autre partie à point d'ébullition haut contenant le bromhydrate de pinène.

Le carbure isolé bouillait à 156°,5-161°,5, avec $\alpha_D = -34°,40'$. Pour prouver la présence du camphène, il a été traité suivant Bertram-Walbaum et a fourni 32 0/0 environ d'un polyterpène et de l'isobornéol (d'après la quantité de ce dernier on pouvait estimer qu'il y avait, en moyenne, 20 0/0 environ de camphène).

La portion à P. E. haut, contenant le bromhydrate de pinène, ne donnait pas de produit cristallin et distillait sous pression de 10 mm. à 53°,5-95° (principalement à 75-80°) cette fraction avait un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -22°,48'$. Distillée sous la pression atmosphérique elle ne se décomposait pas. Traité suivant Riban-Boutlerow-Wagner, ce produit a perdu 1,95 d'acide bromhydrique. Par conséquent, il contenait du bromhydrate de pinène mélangé d'hydrocarbures.

c) L'iodhydrate de triméthylamine et l'essence de térébenthine française Eb. = 158-159°,5 $\alpha_D = -25°$ chauffés à 175° ont fourni un mélange contenant la triméthylamine libre.

En fractionnant le produit purifié on a isolé un hydrocarbure à P. E. 155-159°, $\alpha_D = -36°,19'$; $d_{16,3} = 0,861$ qui, éthérifié suivant Bertram-Walbaum a donné de l'isobornéol, 22 0/0, et un polyterpène, 34 0/0. Des fractions bouillant plus haut, contenant l'iodhydrate de pinène, décomposées par la potasse alcoolique on a obtenu du camphène, identifié par sa transformation en éther d'isobornéol par la méthode Kondakow.

d) Le chlorhydrate de triéthylamine et le pinène gauche de l'essence de térébenthine française ayant Eb. = 156°,5-157°,5; $\alpha_D = -34°,45'$, chauffés en quantités théoriques à 160°, ont fourni des produits fortement colorés, contenant de la triéthylamine libre.

Ce produit a été distillé avec la vapeur d'eau et a donné un distillat clair, contenant des quantités considérables de chlore. En le fractionnant, on a obtenu deux portions.

L'une, à bas point d'ébullition, ne contenant presque pas de chlore après plusieurs distillations sur le sodium, avait donné un carbure bouillant à 155-158°,5. L'autre portion bouillant au-dessus de 195°. Quoiqu'elle contînt beaucoup de chlore, elle ne cristallisait pas et ne donnait pas de camphre de Kind Dans la première portion se trouvait du camphène avec les restes de l'essence de térébenthine.

La partie à haut point d'ébullition, contenant le chlorhydrate de pinène, vu l'impossibilité d'isoler le chlorhydrate de pinène pur, était transformable en camphène.

Parmi les autres produits de la réaction on a trouvé la triéthylamine libre; le pinène enlève donc au chlorhydrate de triéthylamine les éléments de l'acide chlorhydrique et fournit avant tout le chlorhydrate de pinène et la triéthylamine. La réaction entre ces composés dans la phase suivante fournit le camphène. Ce même

hydrocarbure se forme aussi en partie, comme nous le verrons plus bas, dans l'isomérisation du pinène chauffé ainsi que dans l'éthérification du camphène contenant du pinène par la méthode de Bertram-Walbaum, à cause de l'isomérisation de ce dernier.

Les expériences avec les sels halogénés des amines aromatiques aniline, quinoléine, etc.

Nous ne décrirons ici que les résultats obtenus avec le chlorhydrate d'aniline, car les expériences avec les autres sels des bases aromatiques donnent des résultats identiques. L'essence de térébenthine française Eb. = 159-160°, $\alpha_D = -32°,55'$ chauffée avec le chlorhydrate d'aniline à 160° a fourni un produit contenant des quantités considérables de chlore. En fractionnant ce produit après sa purification appropriée on a finalement isolé les fractions suivantes :

1° 157-160°; $\alpha_D = -32°$; 2° 160-171; $\alpha_D = -31°$; 3° au-dessus de 75° sous 12 mm. de pression, des cristaux de chlorhydrate de pinène gauche, qui, purifiée fondait à 118° avec $[\alpha]_D = -29°,5$.

La partie à température d'ébullition basse est composée d'un mélange de camphène avec le reste de pinène, et la fraction suivante contient du limonène.

Expériences avec les sels halogénés des bases pyridiques.

Pour ces expériences, on s'est servi de sels de différentes bases pyridiques. Comme exemple, nous décrirons les expériences avec le chlorhydrate de pyridine et l'essence de térébenthine française. Les produits formés ont été examinés par deux méthodes. Dans un cas, ils ont été séparés par distillation fractionnée après élimination de la pyridine libre et des restes de ses sels; dans l'autre cas, on a caractérisé les produits obtenus par leur traitement par la potasse alcoolique, entrepris pour transformer le chlorhydrate de pinène en camphène.

Dans le premier cas le chlorhydrate de pyridine et l'essence de térébenthine française à Eb. = 158-159°, $\alpha_D = -31°,4'$, chauffés à 160°, ont fourni un produit contenant beaucoup d'halogène. Après séparation de la pyridine et de son sel par lavage à l'eau, le produit fut distillé avec la vapeur d'eau, desséché et fractionné, son pouvoir rotatoire était de $-37°,2'$.

Par fractionnement sous pression réduite, il a été divisé en deux portions, dont la plus grande distillait sous 11 mm. de pression entre 38-50° et la plus petite à 50-100°. La première portion a été ensuite distillée plusieurs fois sous pression atmosphérique en finissant sur du sodium. Elle bouillait à 155-161° avec $\alpha_D = -38°,15'$ et $d_{20} = 0,860$. Par fractionnement des portions à haut point d'ébullition contenant le chlore, on a isolé du chlorhydrate de pinène gauche, qui, après recristallisation dans l'alcool méthylique et le benzène, fondait à 120°, température inférieure à celle du chlorhydrate pur.

Traité par l'eau suivant la méthode de Riban-Boutlerow-Wagner, il a perdu 2,04 0/0 d'acide chlorhydrique. C'est donc du camphre

de Kind presque pur [$(\alpha)_D = -32°,18'$]. La fraction basse, éthériflée par la méthode de Bertram-Walbaum, donne de l'isobornéol et un polyterpène. D'après la quantité d'isobornéol, ce méiange d'hydrocarbures contenait au moius 20 0/0 de camphène.

Ayant établi par ces expériences la marche de la réaction, ou a transformé les produits obtenus au cours des réactions ultérieures directement, en camphène, comme il a été indiqué ci-dessus, et on les a caractérisés comme tels. Eu réalité, il y a un mélange d'hydrocarbures, car eu les fractionnant on obtient des fractions à point d'ébullition plus élevé, coutenant du dipentène et probablement du terpinolène.

Expériences avec les sels des hydracides des alcaloides de cocaine, quinine, morphine et autres.

Le chlorhydrate de cocaîne chaullé à 160° avec l'essence de térébenthine française Eb. 158-159°; $\alpha_D = -34°,4'$, a fourni par distillation avec la vapeur d'eau. Une partie entraînable, et une partie non entraînée qui avait une consistance visqueuse et l'odeur des benzoates.

La première portion a été fractionnée en une partie hydrocarbonée et une partie qui contenait du chlore.

La partie hydrocarbure bouillait à 156-160°,5, avec $\alpha_D = -36°,15'$, $d_{18} = 0.863$.

Par hydratation de cette portion par la méthode Bertram-Walbaum. on a obtenu 20 0/0 d'isobornéol et 22 0/0 d'un polyterpène visqueux.

Les parties contenant le chlore distillées sous pression réduite bouillent sous 10 mm. de pression à 70-86° et ont un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -15°,8'$, leur densité est supérieure à celle de l'eau. Quoique nous n'ayons pas réussi à isoler de cette portion le camphre de Kind cristallisé, à cause de la présence des éthers benzoïques, néanmoins par ses propriétés, surtout par son attitude envers l'eau, elle correspondait au chlorhydrate de pinène, parce qu'elle perdait 0,53 0/0 d'acide chlorhydrique. Dans ce cas encore, on a eu l'influence des impuretés. Pour prouver la présence de ces dernières le produit indiqué a été décomposé par un alcali alcoolique ; en distillant ensuite avec la vapeur d'eau, on a obtenu un hydrocarbure plus léger que l'eau, contenant l'isobornéol, et dans le résidu la partie visqueuse. Dans le carbure distillant avec l'eau. il y avait du camphène.

Dans les portions intermédiaires des produits initiaux de la réaction, se trouvaient des quantités insignifiantes de dipentène ou de terpiuéol.

Avec les sels halogénés de la quinine les résultats sont absolument les mêmes, que l'on emploie le chlorhydrate ou le bromhydrate.

Le bromhydrate de quinine et l'essence de térébenthine française Eb. = 158-161°; $\alpha_D = -33°,50'$, chauffés à 150° ont fourni un produit contenant une quantité considérable de polyterpènes.

Par la vapeur d'eau ou a isolé une partie Eb. = 156°-160°,5 ;

$\alpha_D = -34°.31$; $d_{17} = 0,863$. En hydratant cet hydrocarbure par la méthode de Bertram-Wallbaum, on a obtenu l'isobornéol (4 0/0) et le polyterpène (produit visqueux. 5 0/0).

Les portions supérieures qui contenaient le brome, mais ne cristallisaient pas, ont fourni le camphène, par perte de l'acide bromhydrique. Dans cette expérience il se formait au moins 20 0/0 de camphène. et de même en éthérifiant le carbure à bas point d'ébullition on a obtenu au moins 50 0/0 de polyterpène. On a obtenu très peu de bromhydrate de pinène.

Pour les expériences avec les sels de la *morphine*, on s'est servi du chlorhydrate et du bromhydrate.

Le chlorhydrate de morphine chauffé avec l'essence de térébenthine française à F. Eb. = 158°,5-161°,5; $\alpha_D = -32°,15'$ à 160°, a fourni un produit, que l'on a distillé avec la vapeur d'eau. Le traitement ultérieur des parties entraînées, contenant le chlorhydrate de pinène, par la potasse alcoolique, a fourni du camphène. Parmi les produits d'éthérification de ce carbure par la méthode de Bertram-Wallbaum. on a trouvé l'isobornéol et un polyterpène en quantité d'au moins 20 0/0.

Pour prouver la présence du camphre de Kind. parmi les produits de la réaction, on a, dans une deuxième expérience, fractionné les parties entraînables à la vapeur d'eau. On a isolé une fraction principale, exempte de chlore, bouillant à 156-160°. avec $\alpha_D = -36°,47'$; $d_{19,5} = 0,859$. dont l'hydratation par la méthode Bertram-Walbaum, a fourni de l'isobornéol et un polyterpène. Des portions supérieures, contenant le chlore, on a isolé un produit ne cristallisant pas, mais qui, décomposé par la potasse alcoolique, a fourni un carbure à F. Eb. = 155°,5-165°. contenant le camphène.

Le bromhydrate de *morphine* et l'essence de térébenthine française à F. Eb. = 158°-159°; $\alpha_D = -34°.4'$ chauffés à 160° et à 180°. ont donné après fractionnement et purification appropriée un carbure, bouillant à 156°,5-161°.5; avec $\alpha_D = -34°,28'$; $d_{20} = 0,860$, contenant du camphène (20 0/0 environ). Une partie du carbure, au moins 20 0/0 se transforme lors de l'éthérification par la méthode Bertram-Walbaum en un polyterpène.

La portion contenant le bromhydrate de pinène était très faible.

Expériences avec les sels halogénés d'hydroxylamine et d'ammoniaque.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'essence de térébenthine française à F. Eb. = 158°.5-161°; $\alpha_D = -32°,15''$ chauffés à 160° ont donné un produit contenant beaucoup de chlore. En fractionnant ce produit on a isolé un hydrocarbure bouillant à 156-168°, qui hydraté par la méthode Bertram-Walbaum, a fourni de l'isobornéol et un polyterpène (produit visqueux). Des portions supérieures on a isolé le chlorhydrate de pinène, qui après recristallisation, dans l'alcool méthylique et le benzène fondait à 122-125°; $[\alpha]_D = -12°$.

Le pinène *droit* a fourni aussi un produit contenant beaucoup de chlore dont l'examen a conduit à des résultats semblables aux

précédents; le chlorhydrate de pinène fut isolé avec un $[\alpha]_D = +24°.2$; du dipentène fut reconnu dans la fraction intermédiaire 161-200°. Comme sels d'ammonium, on a examiné les trois sels halogénés.

Le chlorure d'ammonium et le pinène gauche de l'essence française Eb. = 158-159°,5, $\alpha_D = -35°$, chauffé à 180° ont fourni un produit, contenant une petite quantité de chlore. En le fractionnant, on a isolé une portion exempte de chlore bouillant à 155-160°; avec $\alpha_D = -35°,1'$, $d_{17} = 0,062$; contenant 35 0/0 de camphène. L'hydratation selon Bertram-Walbaum a fourni jusqu'à 30 0/0 de polyterpène à partir du pinène resté.

Les portions à plus haut point d'ébullition contenaient une grande quantité de chlore, mais ne formaient pas des cristaux de chlorhydrate de pinène. Décomposées par la potasse alcoolique, elles ont fourni du camphène, caractérisé par la méthode de Kondakow sous forme d'isobornéol.

Le bromure d'ammonium chauffé avec l'essence de térébenthine française à 160° et à 190° a fourni un produit contenant des quantités considérables de brome, dont on a isolé une partie bouillant à 157-162°; $\alpha_D = -35°,8'$; $d_{16,5} = 0,863$.

En hydratant ce hydrocarbure par la méthode de Bertram-Walbaum, on a obtenu 28 0/0 d'isobornéol et 35 0/0 environ de polyterpène, à partir de pinène qui n'a pas réagi.

Les portions supérieures, qui contenaient le brome, décomposées par la potasse alcoolique, ont fourni le camphène avec un peu de polymère. Le camphène a été caractérisé par hydratation par la méthode de Kondakow.

L'iodhydrate d'ammonium et le pinène de l'essence de térébenthine française chauffé à 160° et à 190° ont fourni un produit contenant de l'iode. Par fractionnement on a isolé un hydrocarbure : Eb. = 155-159°; $\alpha_D = -36°$: $d_{19,5} = 0,859$. En éthérifiant cet hydrocarbure par la méthode de Bertram-Walbaum, on a obtenu l'isobornéol à partir du camphène qu'il contenait (32 0/0). En outre, on a obtenu 35 0/0 d'un polyterpène, formé à partir de pinène contenu dans le mélange. Les portions supérieures, qui contenaient l'iode, décomposées par la potasse alcoolique, ont également fourni du camphène.

Ces expériences nous amènent à la conclusion, que des sels des hydracides de toutes les bases indiquées traitées par le pinène perdent leurs hydracides avec formation des bases libres et d'haloidhydrates de pinène. Ces derniers ont été isolés réellement dans les expériences avec les chlorhydrates de pyridine et d'hydroxylamine. Dans les autres cas, on n'a pas pu les isoler purs.

Cependant la présence de ces haloidhydrates a été prouvée par leur transformation en camphène. Outre les haloidhydrates de pinène, il se formait dans ces expériences des quantités considérables de camphène, parce que les bases libérées dans la première phase de la réaction enlèvent aux haloidhydrates de pinène formés les éléments des hydracides et donnent le camphène en se transformant à nouveau en sels initiaux.

Il se trouvait encore que le camphène, comme on le verra par la suite, se forme ici en partie par le chauffage du pinène à 160°.

Ayant établi ce fait inattendu, on a été obligé de faire des déterminations quantitatives de camphène formé pour le compte de chacun de ces deux processus.

Pour les déterminations quantitatives de camphène nous avons utilisé son éthérification par les méthodes de Bertram-Walbaum et de Kondakow et aussi la méthode de manifestation directe du camphène sous la forme de composés double de sels de mercure d'après le procédé modifié Balbiano-Paolini, dont il sera question dans un autre article.

N° 59. — L'alcool paltreubylique-α, une forme inactive de l'amyrine-β; par M. K. Alb. VESTERBERG.

(1.5.1925.)

Dans un mémoire : « Sur quelques principes de la gutta-percha du Palaquium Treubi (1) », MM. E. Jungfleisch et H. Leroux ont décrit une substance nommée « paltreubine » qu'ils ont eue, mêlée avec de la cire, en extrayant des feuilles de Palaquium Treubi avec du toluène et précipitant l'extrait avec de l'alcool. La paltreubine forme des aiguilles qui fondent à 260° et qui subliment à 230°. Elle correspond à la formule $C^{30}H^{50}O$, et elle est donc, selon ces auteurs, une isomère des deux alcools : amyrine-α et -β, que j'ai préparés à partir de la résine élémi (2). La paltreubine elle-même est un alcool, car, traitée énergiquement par un excès d'anhydride acétique, elle est entièrement éthérifiée. Mais au lieu d'*un* acétate, on en a eu *deux* : l'un fondant à 235° et soluble dans l'éther, et l'autre fondant à 290°, et presque insoluble dans l'éther. Les deux acétates, saponifiés, ont donné deux alcools nouveaux, isomères aussi avec les amyrines, et nommés alcool paltreubylique-α (de l'acétate, fondant à 235°) et alcool paltreubylique-β (de l'acétate, fondant à 290°). Les deux alcools sont inactifs. Les points de fusion de l'alcool α et de son acétate coïncident, comme le remarquent les deux auteurs, à peu près avec ceux de l'amyrine-β et de son acétate :

	Points de fusion de l'alcool	Points de fusion de l'acétate
Alcool paltreubylique-α	190°	235°
Amyrine-β	193	236

Il est très vraisemblable alors de supposer que l'alcool paltreubylique-α n'est qu'une forme inactive de l'alcool amyrine-β. Pour vérifier cette présomption, j'ai fait mesurer quelques cristaux de l'acétate de l'amyrine-β; des cristaux de l'acétate de l'alcool paltreubylique-α ont déjà été mesurés par M. G. Wyrouboff à l'instigation de MM. Jungfleisch et Leroux.

Une quantité de l'acétate de l'amyrine-β, préparée il y a plusieurs années de la résine élémi, fût cristallisée plusieurs fois, soit dans

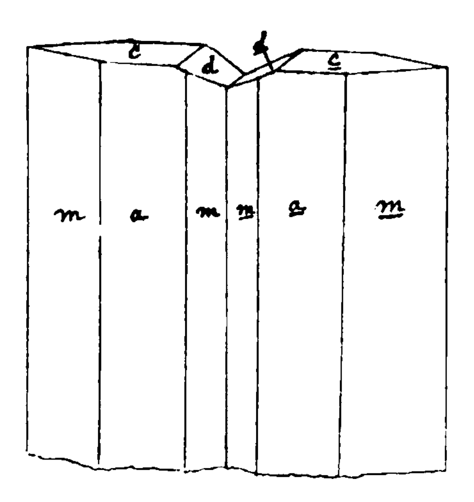
(1) Ce *Bulletin*, 1907, t. 4, p. 327.
(2) *D. ch. G.*, 1887, p. 1242; 1890, p. 3186; 1891, p. 3834 et 3836, etc.

la ligroïne, soit dans le benzène. M. G. Flink, à l'Institut minéralogique de notre Université, a eu la bonté de mesurer les deux portions de cristaux ainsi obtenus. Je le prie d'eu accepter mes meilleurs remerciements. Voilà la note et la figure qu'il a bien voulu me remettre :

« Les deux portions de cristaux consistent en la même substance, quoique appartenant à deux types différents. Les angles sont tout à fait identiques :

$$\boldsymbol{m} : \boldsymbol{a} = 35^\circ 10'; \qquad c : \boldsymbol{a} = 87^\circ 18' \quad \text{et} \quad d : c = 24^\circ 45'$$

Selon ces valeurs la substance est *clinorhombique*, avec les paramètres : $\boldsymbol{a} : \boldsymbol{b} : c = 0{,}7053 : 1 : 0{,}4615$; $\beta = 92^\circ{,}42'$.



On observe seulement les faces suivantes (voyez la figure) : $\boldsymbol{a}$(100), *b*(010), *m*(110), *c*(001) et *d*(011).

Tous les cristaux sont prolongés dans la direction de l'axe *c*, et ils ne sont librement développés que dans une direction. Les deux types diffèrent en ce que le type 1 (du benzène) a la forme d'aiguilles, et qu'il ne forme jamais de mâcles régulières; le type 2 (de la ligroïne) est aplati dans la direction de la première pinacoïde *a*, formant presque toujours des mâcles singulières (voyez la figure). Selon toute probabilité la formation de ces mâcles dépend de cette circonstance que la face *d* est ici hémiédrique, c'est-à-dire, je pense, d'une manière autrefois non observée dans le système orthorhombique. Je n'ai pu observer qu'*une* face de la forme *d* à chaque cristal. et on ne peut savoir comment est placée, à l'autre bout du cristal, la face correspondante, parce que, comme il est déjà dit, celle-ci n'est jamais développée. Probablement, des mâcles du type supposé ici ne peuvent pas paraître dans les trois classes de symétrie admises comme possibles dans ce système. Or, il faudrait qu'il existe encore une telle classe de symétrie, ou bien, la substance devrait être triclinique. Pour décider cette question il faudrait un examen optique, traitement auquel la substance ne semble pas bien se prêter. »

M. Flink m'a communiqué qu'il n'y a pas de doute que les cristaux de l'acétate de l'alcool paltreubylique-α, mesurés par M. Wyrouboff, soient conformes à ceux de l'acétate d'amyrine-β. Le nom alcool paltreubylique-α est alors superflu, et peut être remplacé par le nom amyrine-β inactive.

L'identité chimique de ces deux alcools est d'un grand intérêt, parce que, d'une part, les alcools paltreubyliques sont dérivés de la gutta-percha du Palaquium Treubi, tandis que les amyrines, soit comme des alcools, soit comme des éthers, ont été constatées dans un grand nombre de caoutchoucs, gutta-perchas et d'autres sucs laiteux, comme on le voit dans le tableau suivant :

	Auteurs
Caoutchouc d'*Euphorbia*, d'Afrique : acétate-β...	Cohen
Caoutchouc de *Castilloa* : amyrine-α et acétates-α et β	Ultée
Caoutchouc de *Ficus Vogelii* : acétate-α.........	—
Suc laiteux de *Ficus variegata* : éther-β.........	—
Suc laiteux de *Ficus alba* : stéarinate-β	—
Gutta-percha de *Payena Leerii* : acétate-β	v. Romburgh
« Bresk » (ressemblant à la gutta-percha) d'*Alstonia costulata* : acétate-α et -β..............	Cohen
Suc laiteux d'*Alstonia scholaris* : acétate-α et -β.	Ultée
Balata de *Mimusops globosa* : acétate-β.........	Cohen
Gomme-chicle d'*Achras sapota* : acétate-α et -β, etc.	Bose et Cohen
Suc laiteux d'*Asclepias syriaca* : butyrate-α et acétate-β........	Marek et Cohen
Suc laiteux de *Tabernemontana sphaerocarpa* : acétate-α et -β........	Ultée

Outre cela on trouve souvent des amyrines dans les résines, dans les insecticides, dans les glus à oiseaux, etc.

(Université de Stockholm,
Laboratoire analytique, en avril 1925.)

N° 60. — Étude sur les alcaloïdes de la fève de Calabar. (XIV). Constitution de l'ésérine et des dérivés oxésériniques par Max et Michel POLONOVSKI.

(29.4.1925.)

Nos travaux précédents avaient pleinement élucidé la majeure partie de la constitution de l'ésérine. L'an dernier, les résumant ici même (1), nous donnions, comme complètement établi, le schéma :

CH^3-NH | O-CO — C $\lessgtr$ $[C^2H^7]$ — CH — C — NCH^5 — NCH^5

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1511.

qui ne laissait subsister comme indéterminations que : 1° la place du groupement phénolique dans le noyau benzénique et 2° « la nature réelle du noyau basique que rien ne nous autorisait encore à affirmer pipéridique ».

La synthèse de l'éthoxy-5-diméthyl-1-3-indol, réalisée par M. E. Stedeman (1) et l'identification de ce dérivé avec l'éther éthylique du physostigmol, obtenu par la distillation de l'iodométhylate d'éséréthol, ont levé la première indétermination et fixé en 5 la

$- C_2H_2$ / $- N(CH_3)_2H$

Iodométhylate d'éséréthol.

Ethylphysostymol (Ethoxy-5-diméthyl-1-3-indol).

fonction phénolique de l'éséroline, et par suite de sou dérivé uréthanique, l'ésérine.

Quant au second problème, à savoir si le 3-méthyl du physostigmol préexiste comme tel dans l'éséréthol, nous l'avons traité dans une note présentée il y a quatre mois à l'Académie des Sciences (2). Eu nous basant sur l'étude comparative de la dégradation des bases ésériniques à cycle basique fermé ou ouvert, et notamment des dérivés ψ génésériniques, nous nous étions prononcés en faveur de la formule méthylpyrrolidique (I), plus vraisemblable que la configuration pipéridique (II).

Ésérine.

En effet, nous avons depuis longtemps montré qu'alors que les iodométhylates d'éséroline ou d'éséréthol dònnaient naissance, par distillation sous pression réduite, à un véritable corps *indolique* (physostigmol, éthylphysostigmol) résultant d'une dislocation violente de la molécule, avec perte de deux carbones du noyau basique, les iodométhylates des bases méthines ouvertes (éséréthоlméthine, hydroéséréthоlméthine ψ-génésériméthine et ψ-génééséréthоlméthine) conduisaient, par la méthode classique de Hoffmann, à une dégradation régulière et fournissaient des dérivés *hydroindoliques*, conservant un pouvoir rotatoire, c'est-à-dire un carbone asymétrique qui ne pouvait être que le C β de l'hydroindol.

Cette différence s'expliquait aisément, en considérant que dans l'iodométhylate d'éséréthоlméthine (et des autres méthines ouvertes)

(1) *Chem. Soc.*, 1924, t. 125, p. 1375.
(2) *C. R.*, 1925, t. 180, p. 73.

l'arrachement de l'azote basique sous forme de $N(CH^3)^3HI$ ne nécessitait que la présence d'un seul atome d'hydrogène à son voisinage, atome qui se trouve fixé au carbone en β par rapport à l'azote, quelle que soit la configuration admise pour le noyau basique (type I ou II).

H^5C^2O–[noyau I]–$C(CH^3)$—CH—CH^2–$N(CH^3)^3I$; CHOH ; NCH^3

Iodométhylate d'éséréthclméthine.

$\xrightarrow[-\,N(CH^3)^3IH]{}$ H^5C^2O–[noyau]–$C(CH^3)$–CH=CH^2 ; CHOH ; NCH^3

Ethésérolène.

H^5C^2O–[noyau]–$C(CH^3)$—CH^2 ; CH ; CH^2 ; NCH^3 ; O

H^5C^2O–[noyau II]–CH-CH^2-CH —CH^2–$N(CH^3)^3I$; CHOH ; NCH^3

$\xrightarrow[-\,N(CH^3)^3IH]{}$ H^5C^2O–[noyau]–CH ; CH^2 ; CH^2 ; CH ; CH^2 ; NCH^3 ; O

Par contre, cette dégradation régulière est impossible à réaliser dans le cas du noyau basique fermé, l'arrachement de $N\text{-}CH^3$ ne pouvant alors avoir lieu que par départ de 2 atomes d'hydrogène, ce qui provoque la formation d'un indol au lieu de l'hydroindol préexistant.

H^5C^2O–[noyau]–C<[C^2H^7] ; CH ; C ; NCH^3 ; NCH^3

Eséréthol.

$\xrightarrow[-\,NH^2CH^3]{}$ H^5C^2O–[noyau]–C–C^3H^5 ; CH ; NCH^3

?

Mais le fait que ces dernières dégradations ne conduisent pas au composé — éthoxy-5-méthyl-1-allyl-3-indol — qu'il eût été logique d'attendre d'un noyau pipéridique :

$$- NH^2CH^3$$

Ethoxy-5-méthyl-1-allyl-3-indol.

constitue une présomption capitale contre cette formule et en générale contre la présence d'un atome d'hydrogène sur le carbone-3. La formule méthylpyrrolidique, au contraire, rend beaucoup mieux compte de la perte de 2 carbones au cours de cet arrachement :

$$- NH^2CH^3$$

Eséréthol. Ethylphysostigmol.

le noyau indolique ayant une tendance marquée à se former aux dépens de l'hydroindol.

A l'appui de cette formule nous croyons devoir encore ajouter la formation d'une pseudo-base, et non d'une base *des*, au cours de l'ouverture du noyau basique :

Iodométhylate d'eséréthol. Esérétholméthine.

On pourrait, à la rigueur, attribuer la fixation de OH au carbone au seul voisinage de l'azote basique, mais la stabilité de cet indolinol, qui ne perd pas H^2O lors de la dégradation de son iodométhylate :

?

mais conduit à l'éthésérolène :

CH^3
H^5C^2O — C—CH^2—CH^2 — $N(CH^3)^3I$
CHOH
NCH^3
→
CH^3
H^5C^2O — C — CH^2
C — CH^2
NCH^3 O
Ethésérolène.

parle également contre la présence d'un hydrogène mobile au niveau du carbone-3.

Mentionnons encore un argument que l'un de nous (1) avait énoncé, il y a près d'un an, en faveur d'une configuration pyrrolidique, en rapprochant l'éséroline d'un oxyhydrotryptophane, isolé par Abderhalden et Sickel au cours de l'hydrolyse de la caséine :

OH — CH — CH^2
CH^2 — CH-CO^2H
NH NH^2
— CO^2 → Méthylation.
CH^3
OH — C — CH^2
CH — CH^2
NCH^3 NCH^3

Quelques jours après la publication de notre dernière note à l'Académie des Sciences, a paru, sur le même sujet, un travail de MM. Stedman et Barger (2). En se basant sur un raisonnement en tous points similaire au nôtre, ces savants, indépendamment de nous, préconisent la même formule pour l'ésérine et la considèrent comme définitivement établie (3). Jusqu'à l'apport de la preuve définitive, nous adopterons également ce schéma pour l'illustration de nos équations. Nous reviendrons encore, au cours de cet article, sur ce travail des auteurs anglais.

Dès le début de nos recherches sur la constitution de la génésérine, dont la formule, N-oxyde d'ésérine, a été démontrée par l'un de nous (1), analytiquement et par voie de synthèse :

(1) Michel POLONOVSKI. Mode de formation et rôle des alcaloïdes dans la plante, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**. Conférence du 16 mai 1924. — La synthèse organique dans le monde végétal. *Bull. Soc. chim. biol.* Conférence du 17 février 1925.

(2) *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 247.

(3) Nous ne pouvons que manifester notre étonnement de relever dans une note publiée le mois dernier par MM. Spaeth et Brunner sur la physostigmine, *Ber.*, t. **58**, p. 518 ; 1925, que « depuis la découverte de l'ésérine dans la fève de Calabar aucun éclaircissement sur la constitution de cette base n'a pu encore être apporté ».

(4) *Bull. Soc. chim.* (4), 1917, t. **21**, p. 191.

CH³
OC—O C —— C —— CH²
H³C-NH C CH CH²
NCH³ N-CH³
O

nous avons constaté que cet alcaloïde et tous ses dérivés (généséroline, généséréthol) donnaient naissance par iodométhylation à de nouvelles bases dont les caractères différaient totalement de ceux de la base primitive ainsi que de ceux de l'ésérine même.

La génésérine donnait ainsi un dérivé basique, la ψ-génésériméthine, qui, tout en renfermant encore dans la molécule l'oxygène de la génésérine, se comportait comme une base ouverte, était devenu beaucoup moins sensible à l'oxydation à l'air, et ne se laissait plus réduire par les réducteurs acides.

L'iodométhylation de la généséroline et du généséréthol conduisait à des composés analogues. Nous en concluions déjà que l'oxygène primitivement fixé à l'azote devait avoir migré sur un des carbones voisins, en même temps que le noyau basique s'ouvrait. Cette ouverture ne s'accompagne pas de la formation *d'une pseudo-base, ni d'une base des*. Nous désignions par le préfixe ψ ces nouvelles bases génésériniques.

Nous montrions d'ailleurs que l'on pouvait facilement passer, par oxydation, de la série ésérinique à la série ψ génésérinique (1).

Lorsque la constitution de l'ésérine nous parut suffisamment éclaircie nous émîmes de suite (2) l'hypothèse que ces bases ψ pourraient être des oxyésérines formées par l'oxydation du groupement :

RO C< RO C<
en
CH CO
NCH³ NCH³

et par conséquent analogues aux oxyhydrastinine, oxyberbérine, dont elles se rapprochaient d'ailleurs par leurs propriétés (voir les schémas page 750).

La démonstration de la constitution oxonique des dérivés ψ-génésériniques fit l'objet d'une de nos dernières communications (3). Il importe tout d'abord de noter le manque de bibasicité de ces composés à l'opposé des dérivés ésériniques qui donnent tous des sels biacides et des diiodométhylates.

Alors que l'éséroline aboutit, par méthylation exhaustive, à un

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1918, t. 23, p. 335.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1498.
(3) *C. R.*, 1925, t. 180, p. 73.

Eséréthclméthine. —(+ H^2)→ Hydroéséréthclméthine.

Eséréthclméthine. —(+ O)→ ψ-Génésérétholméthine.

Hydrastinine (forme alcoolique). —(+)→ Hydrohydrastinine.

Hydrastinine (forme alcoolique). —(+ O_2)→ Oxyhydrastinine.

diiodométhylate d'éthoxy-2-éséromótholméthine (1) :

H^3OC–C(CH^3)–CH^2–CH^2–$N(CH^3)^3I$; $CHOC^2H^5$; NCH^3 ICH^3

et que l'hydroéséroline donne également, dans les mêmes conditions, un diiodométhylate :

H^3CO–C(CH^3)–CH^2–CH^2–$N(CH^3)^3I$; CH^2 ; NCH^3 ICH^3

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 977; et 1924, t. 35, p. 1503.

la ψ-génésérolinéthine (ou la génésérohne elle-même indirectement) ne fournit qu'un monoiodométhylate de O-méthyl-ψ-généséroliméthine :

$$\mathrm{H^3CO}\text{-}\mathrm{C_6H_3}<\begin{matrix}\mathrm{C(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^3I} \\ | \\ \mathrm{CO} \\ \mathrm{NCH^3}\end{matrix}$$

L'azote hydroindolique de l'ésérine a donc ici perdu tout caractère basique.

La ψ-génésérolimélhine (F. 171°) $C^{14}H^{20}N^2O^2$ qui se forme par l'iodométhylation de la génésérohne, donne un monochlorhydrate neutre $C^{14}H^{20}N^2O^2$.HCl, sans perte d'eau, et sans régénérer le noyau cyclique comme le fait l'éserétholméthine.

L'oxydation directe des sels quaternaires d'ésérine en dérivés de ψ-génésériméthine constitue une preuve de plus de la nature oxindolique de ces derniers composés.

En approfondissant le mécanisme du passage de la série génésérinique aussi bien que de la série ésérinique elle-même aux dérivés ψ, nous avons pu constater que cette transformation pouvait être réalisée par tous les agents d'oxydation modérée, soit par H^2O^2 sur les iodométhylates d'ésérine ou d'éséréthol (1) ou sur la base méthine elle-même (2), soit que nous passions par le periodure des sels quaternaires (3), soit, comme nous l'avons constaté depuis, que cette oxydation fût réalisée à l'aide de l'oxygène de l'aminoxyde ui-même (obtention de la ψ-génésériéthine par action de C^2H^5Br t de $SO^4(C^2H^5)^2$ sur la génésérine).

Toutes ces considérations ne laissaient subsister aucun doute sur la nature de ces bases : aussi avons-nous substitué à nos anciens préfixes ψ-gén. ceux d' « oxy » ou mieux « oxo » par contraction « ox » rapportés aux dérivés correspondants de l'ésérine :

Au lieu de ψ-génésériméthine....... Oxésériméthine :
[R=CH^3NHCO R'=CH^3 R''=CH^2-CH^2-N(CH^3)^2]

Au lieu de ψ-génésérolimélhine..... Oxésérolinéthine :
[R=H R'=CH^3 R''=CH^2-CH^2-N(CH^3)^2]

Au lieu de ψ-génésérétholméthine... Oxésérétholméthine :
[R=C^2H^5 R'=CH^3 R''=CH^2-CH^2-N(CH^3)^2]

Au lieu de ψ-génésérolène.......... Oxésérolène :
[R=H R'=CH^3 R''=CH=CH^2]

Au lieu de ψ-généthésérolène....... Oxéthésérolène :
[R=C^2H^5 R'=CH^3 R''=CH=CH^2]

$$\mathrm{RO}\text{-}\mathrm{C_6H_3}<\begin{matrix}\mathrm{C}<\begin{matrix}\mathrm{R'}\\ \mathrm{R''}\end{matrix} \\ | \\ \mathrm{CO} \\ \mathrm{NCH^3}\end{matrix}$$

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1918, t. **23**, p. 355.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1918, t. **23**, p. 356.
(3) *Bull. Soc. chim.* (4), 1918, t. 23, p. 358.

L'oxydation directe de l'ésérétholméthine en oxésérétholméthine par l'eau oxygénée ne nous fournissait que des rendements très médiocres en oxobase. En étudiant de plus près la marche de cette réaction, nous avons pu isoler, à côté de l'oxésérétholméthine, un corps, fort soluble dans l'eau presque insoluble dans l'éther, et qui répondait à la formule $C^{16}H^{24}O^{3}N^{2}$ (IV).

Quoique neutre aux indicateurs colorés il fixe une molécule de HCl pour donner un monochlorhydrate cristallisé. Réduit par Zn + HCl il fournit l'oxésérétholméthine. Par un passage de SO^{2} dans la solution aqueuse, la réduction n'est que partielle, la majeure partie précipitant sous forme d'éther sulfoné, qui s'hydrolyse, avec la plus grande facilité, à la température du bain-marie en $SO^{4}H^{2}$ et oxésérétholméthine. Ce composé (V) n'est donc pas un acide sulfonique, mais doit répondre à l'équation :

CH³
H⁵C²O — [IV] — C–CH²–CH²–N(CH³)²
‖
O
CO
NCH³

N-oxyde d'oxésérétholméthine.

CH³
+ SO² = H⁵C²O — [V] — C–CH²–CH²–N(CH³)²
O—S²
CO
NCH³

On obtient facilement le même aminoxyde par action de $H^{2}O^{2}$ sur l'oxésérétholméthine elle-même. C'est d'ailleurs là le seul moyen réalisable de préparer son homologue phénolique le N-oxyde d'oxésérolimethine (VI) dont les propriétés chimiques sont tout à fait analogues :

CH³
HO — [VI] — C–CH²–CH²–N(CH³)²
‖
O
CO
NCH³

La dégradation des oxobases s'effectue, comme celle des dérivés hydroésériniques (1), dans deux sens différents. Par action de la soude à 200°, ou, mieux encore, par fusion prolongée de l'iodométhylate d'oxésérolimethine, on obtient, en effet, simultanément :

1° La régénération de l'oxésérolimethine primitive (F. 171°), par perte de $CH^{3}I$:

$$HOC^{12}H^{13}ONN(CH^{3})^{3}I \longrightarrow CH^{3}I + HOC^{12}H^{13}ONN(CH^{3})^{2}$$

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1501.

2° Par arrachement de $N(CH^3)^3HI$, la formation du composé partiellement désazoté, l'oxésérolène $C^{12}H^{13}NO^2$:

$$HOC^{12}H^{13}ONN(CH^3)^3I \rightarrow N(CH^3)^3HI + HOC^{12}H^{12}ON$$

Cet oxésérolène, décrit par nous il y a quelques années sous le nom de ψ-génésérolène, est toujours doué de pouvoir rotatoire. Il est insoluble dans les acides, même forts, il résiste aux réducteurs acides aussi bien qu'à l'action des alcalis fixes et possède toutes les propriétés des N-méthyloxindols.

Sa formule répond donc au schéma VII :

HO — C(CH³)–CH=CH² — CO — NCH³ (VII)

Par réduction catalytique au moyen du palladium colloïdal (méthode de Skita), il absorbe 2 H et donne un hydrooxésérolène (VIII), également cristallisé.

HO — C(CH³)C²H⁵ — CO — NCH³ (VIII)

La dégradation du dérivé éthylé, l'oxéséréthol méthine, est en tous points analogue.

Dans les premières descriptions (1) que nous avions données des produits obtenus par iodométhylation du génésérétho1, nous avions décrit les constantes physiques et relaté les analyses de la ψ-génésérétholméthine (oxésérétholméthine), de son iodhydrate (F. 214°) et de son iodométhylate F. 130-140°. Nous avions mentionné que pour l'action de KOH à l'ébullition ce dernier iodométhylate se décomposait en triméthylamine et en un produit neutre, la ψ-éthylgénésérolène (éthyloxésérolène).

Depuis nous avons obtenu ce produit à l'état cristallisé (F. vers 60°) par fusion prolongée de l'iodométhylate d'oxésérétholméthine.

Tous ces travaux sur la série ψ-génésérinique, échelonnés sur plus de dix années, ont probablement échappé à MM. Stedman et Barger, qui, dans leur dernier travail (2), décrivent sous le nom de déhydroésérétholméthine, le produit d'oxydation de l'ésérétholméthine par le nitrate d'argent ammoniacal ou le ferricyanure de potassium, et qui n'est autre que notre oxésérétholméthine (ψ-génésérétholméthine) : même point de fusion de l'iodométhylate, mêmes propriétés, même produit de dégradation par la méthode de Hofmann !

(1) *Bull. Soc chim.* (4), 1915, t. 17, p. 252 et 1918, t. 23, p. 358.
(2) *Chem. Soc.*, 1925, t. 127, p. 247.

Ces deux savants croient voir dans cette oxydation la preuve de la nature pseudobasique de l'ésérétholméthine, cependant il est indubitable que ce passage à la série oxésérinique tient plutôt à la réactivité toute particulière du CH de la charnière hydroindolique, puisque ces dérivés quaternaires de l'ésérine, où le noyau bibasique est encore fermé, sont passibles de la même transformation en indolinone par l'action d'un grand nombre d'agents oxydants, ainsi que nous l'avons depuis longtemps démontré.

L'existence d'un dipicrate d'ésérétholméthine que ces auteurs expliquent également par cette fonction pseudobasique, nous paraît plutôt relever de la bibasicité générale de tous ces composés. Il ne nous semble d'ailleurs pas nécessaire d'ajouter de nouvelles démonstrations de l'existence du groupement CHOH de ces pseudo bases aux multiples preuves que nous en avons déjà données (1).

Dans notre dernière communication (2), nous avons souligné que nous attendions de l'étude de ces dérivés oxésériniques, l'éclaircissement définitif de la configuration du cycle basique de l'ésérine, et nous mentionnions que des essais étaient en route pour élucider de manière certaine si le groupe 3-méthyle du physostigmol préexistait ou non dans l'éséroline, en d'autres termes, si le noyau était pipéridique ou méthylpyrrolidiqne.

En effet l'hydrooxésérolène, ou plutôt son éther éthylique, doit correspondre dans le premier cas à la formule IX, et dans le second à la formule VIII :

HO–[VIII]–$C<^{CH^3}_{C^2H^5}$; CO ; NCH^3 ou HO–[IX]–$CH–CH^2–CH^2–CH^3$; CO ; NCH^3

Oxy-5-diméthyl-1.3-éthyl-3-oxindol. Oxy-5-méthyl-1-propyl-3-oxindol.

La condensation du paraméthylaminophénol ou mieux de son éther (anisidine ou phénétidine) avec les halogénures des dérivés α-halogénés de l'acide méthyléthylacétique ou valérianique normal, que nous sommes en train d'effectuer, pourrait peut être respectivement donner ces deux oxindols et nous permettre d'être ainsi fixé sur le choix de la formule.

Nous nous proposons également de poursuivre ces synthèses en passant par les hydrazones correspondantes, en vue d'obtenir les dérivés hydroindoliques et de les comparer à nos hydroéthésérolènes.

Partie expérimentale.

Ethylphysostigmol (formule III).

La préparation de l'éthylphysostigmol a été décrite par M. E. Stedman, qui appliqua à notre éséréthol la méthode donnée par Straus, pour l'obtention du physostigmol : distillation de l'iodométhylate sous pression réduite.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 970 et 1126; 1924, t. 35, p. 1506.
(2) *C. R.*, 1925, t. 180, p. 73.

Nous avions déjà eu l'occasion de rencontrer ce même éther lors de la distillation de l'éséréthol lui-même. Nous l'avons obtenu sous forme de petits cristaux, assez volatils, insolubles dans l'acide chlorhydrique même assez concentré, très peu soluble dans l'éther de pétrole, F. 86°.

Nous l'avons également obtenu en chauffant, pendant 1 heure, à 200-220°, dans le vide, le chlorhydrate d'éséréthol. L'éthylphysostigmol sublime sur les parois du tube, en même temps qu'un dégagement gazeux se produit. Le gaz recueilli dans une solution de HCl fut identifié avec la monométhylamine.

En répétant cette opération sur l'iodométhylate d'éséréthol, nous avons recueilli uniquement de la diméthylamine.

Il est à noter que toutes ces décompositions n'ont pas le caractère de régularité que présentent les dégradations des iodométhylates des bases méthines ouvertes : elles se font par à-coup et s'accompagnent d'une goudronisation de la masse en fusion.

L'éthylphysostigmol, ainsi que le physostigmol, traités par HCl et Zn sont réduits en hydroindols correspondants.

Iodométhylation exhaustive de la génésérine.

Nous avons appliqué à la génésérine et à ses dérivés — généséroline et oxéséroliméthine — la méthode d'iodométhylation exhaustive qui nous avait permis d'obtenir, à partir des dérivés éseriniques, des diiodométhylates d'un caractère un peu spécial (1).

En chauffant 3 heures, au bain-marie, en solution alcoolique absolue, une molécule-gramme de génésérine, $2^{mol},5$ d'éthylate de soude et 4 mol. de CH^3I en tube scellé, on n'obtient pas comme pour l'ésérine, de cristallisation immédiate sur les parois du tube. La solution fut évaporée à siccité et le résidu repris à l'eau ; on élimine ainsi de petites quantités d'un corps iodé, presque insoluble dans l'eau et soluble dans l'éther. On arrive à faire cristalliser de la solution aqueuse un composé fondant à 211° sans décomposition et qui répond à la formule $C^{15}H^{23}O^2N^2I$.

Analyse. — Subst., $0^{gr},0206$; dosage d'iode (volumétrique) NO^3Ag, $n/100$, $5^{cc},2$. — Calculé pour $C^{15}H^{23}O^2N^2I$: NO^3Ag, $n/100$, $5^{cc},3$.

Ce composé, traité par un excès de CO^3K^2 libère une base soluble dans l'éther. Il contient en outre une minime fraction de sel quaternaire indécomposable.

La majeure partie répond donc à un iodhydrate d'O-méthyloxésérolimethine.

La généséroline conduit, dans les mêmes conditions, à ce même iodhydrate.

En employant par contre un excès d'iodure de méthyle (6 molécules), ou bien en partant de l'odhydrate d'oxésériméthine (F. 214°) ($0^{gr},44$), en présence d'éthylate de sodium (4 cc. de solution normale) et de $0^{gr},5$ de CH^3I dans l'alcool absolu, on obtient à côté d'un dérivé iodé fondant vers 200°, presque uniquement l'iodométhylate indécomposable par le CO^3K^2 en excès, fondant à 153° et

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 977.

répondant à la formule $C^{16}H^{27}O^{2}N^{2}I$, iodométhylate de O-méthyl-oxésérolimétbine.

La dégradation de Hofmann conduit assez péniblement au méthyl-oxésérolène, que nous n'avons obtenu jusqu'à présent que sous forme huileuse.

Passage de la génésérine à la série oxéserolinique.

Ce passage que nous avions réalisé au moyen de l'iodométhylation peut également se faire en l'absence d'agents extérieurs d'oxydation, au cours de l'éthérification de ces bases, par l'oxygène même de l'aminoxyde qui migre sur le carbone voisin.

Oxésériéthine. — Afin de le démontrer, la génésérine (1 gr.) fut traitée en tube scellé pendant 3-5 heures au bain-marie par $C^{2}H^{5}Br$ (0gr,8) en solution alcoolique (10 cc.).

La réaction du milieu devient très acide ; évaporé à siccité, le résidu est entièrement soluble dans l'eau.

On le décompose par un excès de bicarbonate de soude ; plusieurs extractions éthérées enlèvent une masse vitreuse incristallisable, composée d'ésérine et de base *éthine*, comme nous avons pu le déduire de la mesure du pouvoir rotatoire du mélange.

0gr,39 de ce mélange dans 20 cc. d'alcool à 95° $\alpha_D = -2°,3$, soit $[\alpha_D] = -72°$.

Oxéséroliéthine. — La saponification de ce mélange d'ésérine et d'oxésériéthine, $C^{17}H^{25}N^{3}O^{3}$, conduit aux dérivés phénoliques correspondants, dont nous avons isolé l'oxéséroliéthine fondant à 166-167°, base très soluble dans l'éther :

CH³

HO — C-CH²-CH²-N<CH³ / C²H⁵

CO

NCH³

En faisant agir, comme alcoylant sur la génésérine, le sulfate de méthyle, nous avons été amenés également au dérivé oxésérinique.

0gr,5 de génésérine est chauffé trois heures au réfrigérant ascendant en solution d'alcool méthylique (6 gr.) avec 0gr,3 de sulfate diméthylique rigoureusement neutre. Après évaporation et traitement à l'éther, le résidu, très acide, est dissous dans l'eau et alcalinisé par $CO^{3}NaH$. On extrait à l'éther quelques centigrammes de génésérine non attaquée. L'addition de $CO^{3}K^{2}$ concentré dans la solution aqueuse provoque un précipité huileux, dont la majeure partie, très alcaline, est soluble dans l'éther.

C'est l'oxésérimétbine, que nous avons transformée ensuite par saponification en oxésérolimétbine, F. 171°. La partie du précipité insoluble dans l'éther comprend l'iodométhylate de l'oxésériméthine.

Passage de la série ésérinique à cycle fermé à la série oxésérinique.

Pour démontrer que lors de l'action de $H^{2}O^{2}$ sur les iodométhylates de l'ésérine et de ses dérivés, l'oxydation peut être réalisée

par le seul peroxyde et n'est pas nécessairement due à l'iode, nous avons opéré sur le nitrométhylate d'ésérine obtenu par double décomposition de l'iodométhylate et de NO^3Ag. (Nous avons à cette occasion, déterminé le pouvoir rotatoire de l'iodométhylate d'ésérine pur cristallin $[\alpha_D] = -111°$ (C = 1,2 0/0 en sol. aqueuse).

0gr,6 de nitrométhylate d'ésérine est traité par 5 cc. de H^2O^2 à 20 volumes. Au bout de 24 heures, la solution est alcalinisée par K^2CO^3 ; l'éther s'empare alors de la base méthine, l'oxésériméthine, que nous avons caractérisée comme précédemment.

Oxésérolimétine :

CH^3

HO — C—CH^2—CH^2—$N(CH^3)^2$

CO

NCH^3

Analyse. — Subst., (recristallisée F. 171° et desséchée à 110°) 0gr,2061 ; CO^2, 0gr,5116 ; H^2O, 0gr,1515. — Subst., 0gr,0243. Microkjeldahl SO^4H^2 $n/50$, 9cc,9 : soit C 0/0, 67,69 ; H 0/0, 8,16 ; N 0/0, 11,4. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2N^2$ C 0/0, 67,77 ; H 0/0, 8,06 ; N 0/0, 11,33.

L'oxésérolimétine, contrairement à l'éséréthölméthine, donne avec HCl un chlorhydrate sans formation d'eau et ne se comporte par conséquent pas comme une pseudo base.

Subst., 0gr,462 traitée par HCl, addition de 0gr,069. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2N^2HCl$: addition de 0gr,0679.

Aminoxydes des bases oxésériniques.

N-oxyde d'oxésérolimétine (formule VI). — 1 gr. d'oxésérolimétine fut traité par un excès de H^2O^2. Au bout de quelques heures la réaction alcaline a presque complètement disparu. On évapore alors à consistance sirupeuse et on extrait à plusieurs reprises à l'éther, jusqu'à cessation de la réaction alcaline. Le résidu est ensuite épuisé par C^6H^6 bouillant. Ce solvant abandonne par évaporation le N-oxyde d'oxésérolimétine, sous forme de masse pulvérulente, très soluble dans l'eau, fondant vers 180°, $\alpha_D = -29°$ (en solution aqueuse).

Ce composé, additionné d'une molécule de HCl, la fixe intégralement pour donner un chlorhydrate acide pulvérulent.

Traité par un réducteur acide, Zn et HCl par exemple, l'aminoxyde perd son oxygène ; après alcalinisation de la solution, on extrait à l'éther la base oxésérolimétine régénérée.

Lorsqu'on fait passer un courant de SO^2 dans la solution de l'aminoxyde, on note immédiatement la formation de SO^4H^2, et de base régénérée. Il se forme en même temps dans cette réaction un éther sulfoné, neutre, facilement hydrolysable à son tour en SO^4H^2 et oxésérolimétine.

N-oxyde d'oxésériméthine. — L'oxésériméthine elle-même, fixe

dans les mêmes conditions une molécule d'oxygène pour donner l'aminoxyde correspondant.

N-oxyde d'oxésérétholméthine (formule IV). — Il en est de même de l'oxésérétholméthine qui donne avec H^2O^2 un aminoxyde cristallisé, F. 60°, $\alpha_D = -38°$ par solution aqueuse.

Ce dernier fournit avec HCl un monochlorhydrate stable, peu soluble dans l'acétone et dans l'alcool absolu, très bien cristallisé, fondant à 198°.

Dosage de Cl. — Subst., 0gr,234. — Trouvé : AgCl, 0,0944 ; Cl 0/0, 10. — Calculé pour : $C^{16}H^{24}O^3N^2HCl$: Cl 0/0, 10,8.

Le passage d'un courant de SO^2 dans la solution de l'aminoxyde y provoque un fort échauffement et on voit se déposer une poudre cristalline peu soluble dans l'eau qui est le dérivé sulfoné de cet aminoxyde. Il fond à 193-194° en se décomposant. $C^{16}H^{24}O^5N^2S$ (formule V).

Lorsqu'on chauffe quelques minutes la solution aqueuse de ce sulfone au bain-marie, on constate que celui-ci est presque entièrement hydrolysé ; la réaction de la solution devient très acide par suite de la formation de SO^4H^2, et après addition de CO^3K^2 on extrait à l'éther l'oxésérétholméthine.

La réduction du N-oxyde par HCl et Zn conduit également à l'oxésérétholméthine primitive.

Action de H^2O^2 sur l'ésérétholméthine.

Si on traite l'ésérétholméthine par un excès d'eau oxégénée, la réaction est très violente et le produit peut se résinifier si on ne prend pas soin de maintenir constamment la température assez basse. L'oxydation se porte simultanément sur le CHOH de l'indolinol et sur l'azote basique. Aussi lorsqu'on reprend le résidu de l'opération à l'éther, ce solvant extrait la base oxésérinique, l'oxésérétholméthine, accompagnée d'un peu de base primitive non attaquée. On les sépare par précipitation fractionnée de leur solution acide par CO^3NaH et CO^3K^2, le premier ne précipitant que l'oxésérétholméthine.

Mais la majeure partie des produits de la réaction est constituée par le N-oxyde d'oxésérétholméthine, identique à celui que nous venons de décrire plus haut et qui n'entre pas dans l'éther.

Oxésérolène (formule VII).

L'iodométhylate d'oxésérolineméthine (F. 278°) est chauffé pendant plus d'une heure dans le vide entre 280° et 290°. On note un constant dégagement gazeux, très régulier. Les produits de la distillation sont recueillis dans une série de tubes contenant successivement de l'eau, de l'acide sulfurique normal, une solution de carbonate de soude et enfin une solution alcoolique de nitrate d'argent.

Nous avons pu ainsi déceler dans les premiers tubes une base volatile, caractérisée par son picrate (F. 215°) comme triméthylamine. Un peu d'iode reste dans la solution de CO^3K^2, tandis qu'un

abondant précipité dans la solution de NO^3Ag alcoolique décèle la production de CH^3I.

Le haut du vase de distillation est tapissé de petits prismes blancs d'oxésérolène qu'on extrait par le chloroforme.

Le résidu de la distillation, après extraction au chloroforme, se compose d'un mélange d'iodométhylate non attaqué et d'iodhydrate de la base méthine régénérée.

L'oxésérolène recristallisé fond à 224° (et non 215° comme nous l'avions précédemment indiqué); il se présente sous forme de belles lamelles blanches peu solubles dans l'éther et l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst., $0^{gr},0842$. — Trouvé : CO^2, 0,2173; H^2O, 0,0481, C 0/0, 70,4; H 0/0, 6,35. — Subst., $0^{gr},0395$. Microkjeldahl SO^4H^2 *n*/50, $9^{cc},8$; N, 6,93. — Calculé pour $C^{12}H^{13}NO^2$: C 0/0, 70,9; H 0/0, 6,4; N 0/0, 6,9.

En solution alcoolique à 95° $[\alpha_D] = -85°$ (C = 1,8 0/0).

A l'encontre de l'éthésérolène, il est insoluble dans les acides même assez forts. Il se dissout dans les alcalis, mais résiste à leur action saponifiante. Il n'est pas réduit par les réducteurs acides.

L'oxésérolène donne un picrate jaune, assez soluble dans l'éther; par évaporation de ce solvant, il reste sous forme de poudre jaune, rougissant à l'air humide et fondant à 215°.

Hydroxésérolène (formule VIII).

Traité par la méthode d'hydrogénation de Skita, en présence de P colloïdal, l'oxésérolène absorbe H^2 et donne un produit fondant à 199-200° plus soluble dans l'éther que le dérivé non saturé.

Oxéthésérolène (éthyloxésérolène).

Nous avions préparé autrefois l'iodométhylate d'oxésérétholméthine en partant du génésérétho1; nous l'avons également préparé depuis par éthylation directe, au moyen du toluènesulfonate d'éthyle, de l'oxésériméthine.

La dégradation de l'iodométhylate d'oxésérétholméthine, que nous avons déjà réalisée par l'action de la potasse fondante, fut poursuivie dans les mêmes conditions que celle de l'iodométhylate d'oxéséroliméthine (voir ci-dessus).

2 gr. d'iodométhylate d'oxésérétholméthine chauffés 1 heure 1/2 à 275° dans le vide se décomposent en triméthylamine et en éthyloxésérolène ; il se forme en même temps de l'iodure de méthyle et de l'oxésérétholméthine se trouve régénéré.

En reprenant par l'éther le résidu de cette distillation, on extrait l'éthyloxésérolène que l'on fait cristalliser dans l'éther de pétrole (F. 60-61°) tandis qu'une masse vitreuse reste non dissoute. Nous avons cherché à la faire cristalliser de ses solutions aqueuses bouillantes, mais ce composé se colore intensément à l'air en violet. Il est très peu soluble dans les solvants organiques et forme très facilement des gels.

N° 61. — Dosage de traces d'oxyde de carbone dans l'air par la méthode au sang et considérations générales sur l'absorption de l'oxyde de carbone par l'hémoglobine en l'absence d'oxygène; par M. Maurice NICLOUX.

(16.4.1925.)

La méthode au sang pour la recherche de l'oxyde de carbone, dont le principe est déjà ancien, a été introduite en France par Ogier et Kohn-Abrest; elle consiste à faire passer dans du sang dilué, en général au 1/100e, et contenu dans un tube de Winkler, le gaz privé d'oxygène; si ce gaz contient de l'oxyde de carbone, il se forme de l'hémoglobine oxycarbonée et dès que celle ci représente 25 à 30 0/0 de la totalité du pigment, on peut la caractériser par un simple examen spectroscopique. Du volume du gaz qui a circulé — d'autant plus petit que sa teneur en oxyde de carbone est plus grande — on déduit la proportion d'oxyde de carbone. On peut ainsi, d'après Ogier et Kohn-Abrest, doser approximativement 0cc,2 d'oxyde de carbone dilué dans 4 litres d'air, soit 1/20.000e.

Dans ces dernières années cette méthode a subi un certain nombre de modifications : Florentin et Vandenberghe, tout en gardant l'appareil et le mode opératoire d'Ogier et Kohn-Abrest, ont décrit une technique très précise qui a permis de déterminer la quantité d'oxyde de carbone présente dans une atmosphère gazeuse, alors même qu'elle peut n'en contenir que 1/100.000e. Moi même (1) — en donnant le moyen d'opérer sur un échantillon de sang rendu imputrescible et par conséquent toujours identique à lui-même, en faisant arriver le gaz non plus dans l'oxyhémoglobine, mais dans l'hémoglobine réduite, placée en milieu réducteur, de manière à éviter la moindre trace d'oxygène, en procédant enfin à l'examen spectroscopique du sang en expérience, *in situ*, dans le tube de Winkler où se fait le barbotage de l'air lui-même — j'ai pu préciser davantage le mode opératoire et les résultats analytiques. La figure ci-dessous (*fig.* 1) représente l'appareil fonctionnant dans les conditions qui viennent d'être rappelées et que résume la légende.

Florentin et Vandenberghe en employant leur technique, comme moi-même en me servant de celle que j'ai décrite et résumée ci-dessus, avons constaté, entre autres résultats, que 800 à 850 cc. d'air à 1/20.000e et non plus 4 litres, comme dans les premières expériences d'Ogier et Kohn-Abrest, suffisent pour voir apparaître les deux bandes caractéristiques de l'hémoglobine oxycarbonée, et que le même résultat est obtenu avec 2600 à 2800 cc. d'air à 1/100.000e. Le progrès est, on le voit, fort notable.

Si j'ai rappelé avec quelques détails ces résultats qui démontrent la sensibilité vraiment remarquable de la méthode au sang, c'est que, de leur discussion, l'on peut tirer de nouveaux enseignements, et ceux-ci m'ont immédiatement permis de simplifier encore la

(1) Maurice NICLOUX. Sur le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air, *Bull. Soc. chim. de France* (4), 1923, t. 33, p. 818-822. On trouvera dans ce mémoire la bibliographie.

technique tout en la sensibilisant. Pour en donner tout de suite une idée concrète, il est possible maintenant de reconnaître et de doser le volume presque invraisemblable, tant il est petit, de

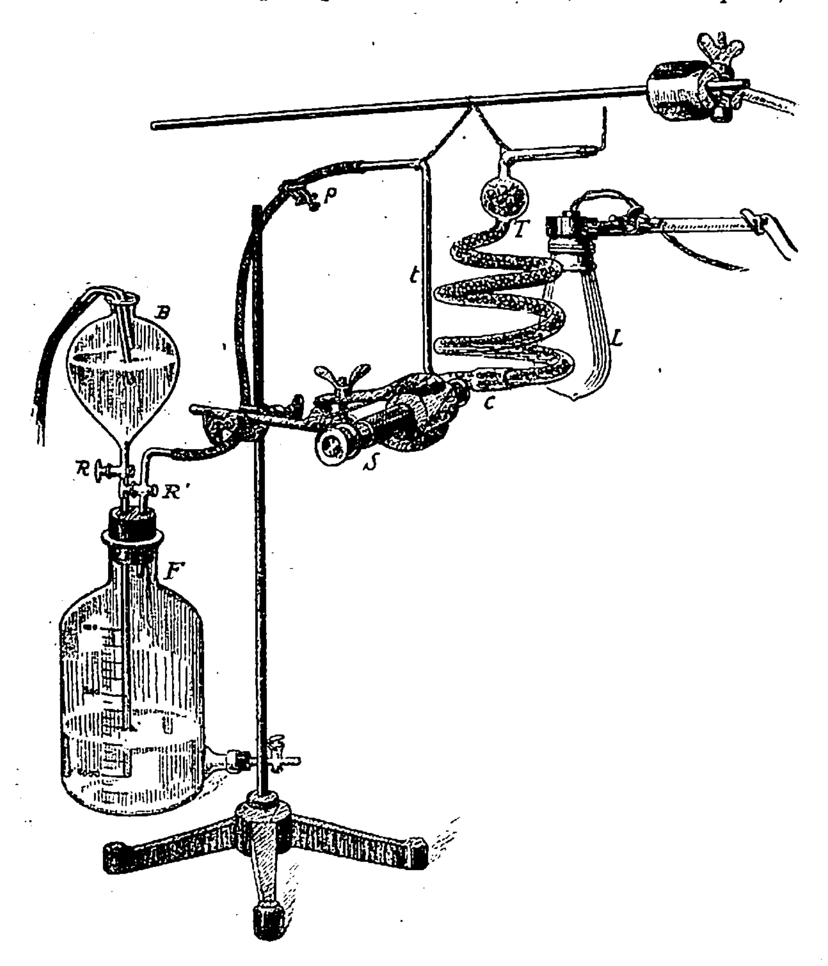


Fig. 1. — Appareil de Nicloux pour le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air. — F, flacon gradué de 1200 c.c. renfermant le gaz dépouillé d'oxygène; B, ampoule d'un tube à brome qui renferme l'eau destinée au déplacement du gaz et dans laquelle pénètrent les tubes d'arrivée et de sortie (siphon automatique) de ce liquide; R et R', robinets; *p*, pince de Mohr placée sur un tube de caoutchouc à parois épaisses réglant le débit du gaz dans l'appareil; *c*, petite cuve à faces parallèles soufflée dans la première spire du tube de Winkler T; S, spectroscope à vision directe braqué sur la cuve *c*; L, source lumineuse (lampe électrique) dont les rayons après avoir traversé la cuve *c* contenant le sang dilué, seront reçus par le spectroscope.

0^{cc},006 (volume absolu) d'oxyde de carbone, et de déceler ce gaz dans l'air atmosphérique, même lorsque sa teneur s'abaisse à 1/300.000^{e}.

J'étudierai successivement dans ce mémoire :

Les quantité et proportion d'oxyde de carbone fixé par le sang au cours de l'opération analytique, la possibilité d'accroître la sensibilité de la méthode, en augmentant la surface de contact entre le gaz à analyser et le liquide sanguin d'une part, et en diminuant le volume de ce dernier d'autre part. Je terminerai par quelques considérations d'ordre physico-chimique sur la combinaison de l'hémoglobine avec l'oxyde de carbone en l'*absence d'oxygène*.

A. — *Quantité et proportion d'oxyde de carbone fixé par le sang.*

La première question qui se pose est celle de savoir si le liquide sanguin du tube de Winkler fixe en totalité ou en partie l'oxyde de carbone qui y circule et dans la seconde alternative quelle est la proportion fixée? Le calcul très simple que voici fournit la réponse à cette question.

Supposons qu'on ait employé une dilution sanguine renfermant $0^{cc},3$ de sang (1). Ce sang, méthémoglobinisé ou non, que l'hydrosulfite transforme en hémoglobine, pourrait, s'il était saturé d'oxyde de carbone, fixer une quantité déterminée de ce gaz égale à :

$$\frac{0,3 \times 20}{100} = 0^{cc},06$$

20 étant la capacité respiratoire (2) du sang mis en expérience.

Or, les bandes apparaissent — comme cela résulte de l'examen direct au spectroscope de mélanges de HbO^2 et de HbCO de composition connue — dès que les 25 à 30 centièmes de l'hémoglobine totale sont à l'état d'hémoglobine oxycarbonée, si bien que la quantité d'oxyde de carbone fixé à ce moment est comprise entre $0,06 \times 25 : 100$ et $0,06 \times 30 : 100$, soit **0^{cc},015** à **0^{cc},018**, je prendrai la moyenne : **0^{cc},0165**.

Ainsi donc $0^{cc},0165$ représente la quantité d'oxyde de carbone *réellement fixé* par le sang. Comme par ailleurs on peut facilement calculer, — puisque l'on connaît le volume de gaz qui a provoqué l'apparition des deux bandes et sa teneur en oxyde de carbone — le volume d'oxyde de carbone qui a réellement circulé dans l'appareil, la proportion fixée est le quotient de la première quantité par la seconde.

En me servant des données expérimentales qui figurent dans mon mémoire de 1923 et qui concernent l'appareil désigné comme « Appareil I » (3), j'ai pu dresser le tableau suivant :

(1) Ce sang est dilué dans 20 cc. d'une solution d'hydrosulfite de soude légèrement ammoniacale, mais le volume absolu seul importe dans le calcul actuel. Voir pour les détails : Maurice NICLOUX. Sur le dosage... *Loc. cit.*

(2) C'est, comme l'on sait, le volume d'oxygène ou d'oxyde de carbone fixé par 100 cc. de sang.

(3) Maurice NICLOUX. *Loc. cit.* Ces données reproduisent à très peu près celles publiées antérieurement par Florentin et Vandenberghe, comme j'ai eu le soin de l'indiquer dans ledit mémoire.

Teneur en CO de l'air initial, en 100.000°	Volume			Pourcentage de CO *retenu*, le sang mis en expérience en ayant *réellement* fixé $0^{cc},0165$
	d'air privé d'oxygène ayant circulé dans l'appareil	d'air primitif qui lui correspond	absolu de CO contenu dans cet air	
	cc	cc	cc	
50..........	140	175	0,087	19
30..........	180	230	0,069	24
20..........	210	265	0,053	31
15..........	260	330	0,050	33
10..........	350	440	0,044	37,5
5..........	650	820	0,041	40
3..........	1000	1260	0,038	43,5
2..........	1300	1640	0,033	50
1..........	2100	2660	0,0265	62

Une remarque s'impose immédiatement, c'est que l'absorption de l'oxyde de carbone est d'autant plus grande que sa dilution dans l'air est elle-même plus grande; on peut en trouver la raison dans ce fait que le sang ne fixe pas l'oxyde de carbone instantanément et qu'ainsi la quantité qui échappe à l'absorption est d'autant plus élevée que le mélange est plus riche.

B. — *Possibilité d'accroître la sensibilité en augmentant la surface d'absorption.*

Si ce raisonnement est exact on peut prévoir *a priori*, toutes choses égales d'ailleurs, qu'en assurant l'individualité des bulles qui véhiculent le gaz pendant tout leur parcours dans l'appareil, on augmentera la proportion d'oxyde de carbone fixé. En effet, si la bulle, au lieu de crever rapidement conserve son intégrité et ne quitte le tube de Winkler que poussée par une autre, également indépendante, il est logique de penser que non seulement on augmentera la surface d'absorption dans des proportions considérables, mais que l'on assurera une durée de contact plus grande.

Or, un artifice très simple permet aisément d'arriver à ce résultat : il suffit d'ajouter au liquide sanguin contenu dans le tube de Winkler *deux ou trois gouttes d'une solution de saponine à 2 0/0*. Le passage du gaz se traduit alors par un véritable chapelet de bulles indépendantes, formant au-dessus du liquide une mousse tenace qu'il faut de toute nécessité briser à la sortie de l'appareil, car le liquide pourrait en grande partie être entraîné au dehors. On y parvient en mettant au contact de la mousse qui se présente à l'orifice de sortie du tube de Winkler une baguette de verre qui aura à peine touché l'alcool octylique (1).

(1) Si l'on a trempé la baguette de verre dans l'alcool octylique, mieux vaut l'essuyer ou tout au moins éviter qu'il en reste une quan-

Voici résumés en un tableau les chiffres fournis par les expériences faites dans ces conditions et avec l'appareil I; j'y fais figurer, à titre comparatif, les résultats des expériences faites avec le même appareil, mais *sans saponine*, et que j'extrais du tableau précédent.

Teneur en CO de l'air initial, en 100.000^{e}	Volume d'air privé d'oxygène ayant circulé dans l'appareil		Pourcentage de CO *retenu* le sang mis en expérience en ayant *réellement* fixé 0^{gr}.0165	
	en l'*absence* de saponine	en *présence* de saponine	en l'*absence* de saponine	en *présence* de saponine
	cc	cc		
20.............	210	140	31	46,5
12.............	310	180	35	60
8.............	430	240	38	68
4.............	800	450	41	72,5
2.............	1300	850	50	77
1.............	2100	1600	62	81,5
0,5.............	»	3200	»	81,5

L'examen des chiffres de ce tableau, montre sans qu'il soit nécessaire d'insister l'influence remarquable de la simple addition de II à III gouttes de saponine à 2 0/0 au liquide sanguin. L'individualité de chaque bulle et son cheminement lent dans tout l'appareil favorise l'absorption, la proportion de l'oxyde de carbone fixé est notablement augmentée, et, dans le cas des mélanges très dilués, atteindre plus de 80 0/0 de l'oxyde de carbone circulant dans l'appareil. Il s'ensuit que le volume de gaz nécessaire pour l'obtention des deux bandes de l'hémoglobine oxycarbonée est réduit dans une proportion équivalente et, en définitive, la sensibilité de la méthode est augmentée. On peut également et plus facilement en juger par la simple comparaison des courbes I et II de la figure 3 (p. 768). Pour une même abscisse représentant la teneur de l'air en oxyde de carbone, exprimé en 100.000^{e}, l'ordonnée, c'est-à-dire le volume de gaz dépouillé d'oxygène nécessaire pour l'obtention des bandes, est nettement plus petite.

Cette constatation, déjà intéressante en elle-même, en appelle une autre qui en est la conséquence logique : il faut pour obtenir les deux bandes un volume déterminé d'oxyde de carbone; que ce volume soit, comme le montre le calcul des trois dernières

tité appréciable : il ne faut pas oublier, en effet, que la mousse doit être brisée au voisinage de la sortie de l'appareil *seulement*. Le moindre excès d'alcool octylique a comme conséquence immédiate autant que désastreuse, de faire tomber de proche en proche *toute* la mousse dans *tout* l'appareil, de détruire en un mot ce que l'on s'est ingénié à créer par l'addition de saponine.

expériences du tableau, de l'ordre de $0^{cc},02$(1) dilué dans 50.000, 100.000, 200.000 fois son volume d'air, peu importe, et l'on assistera à l'apparition des deux bandes, témoignage de la présence dans le sang d'un volume d'oxyde de carbone — nécessaire et suffisant — égal à $0^{cc},0165$ qui représente les 80 centièmes de $0^{cc},02$.

Mais, toutes choses restant égales par ailleurs, supposons maintenant que le volume de la dilution sanguine, au lieu de 20 cc., soit de 10 cc., c'est-à-dire qu'au lieu de $0^{cc},3$ de sang dilué dans 20 cc. nous ne mettions en expérience que $0^{cc},15$ dilué dans 10 cc.; il faudra, du moins théoriquement, deux fois moins de gaz pour obtenir l'apparition des deux bandes: si on réduit le volume de sang à $0^{cc},1$ dilué dans $6^{cc},6$, il en faudra trois fois moins.

En résumé, le volume de gaz nécessaire pour l'obtention des bandes devra être proportionnel à la quantité d'hémoglobine présente dans le liquide sanguin et inversement proportionnel à sa teneur en oxyde de carbone. L'expérience a prouvé, comme je vais le montrer, qu'il en est bien ainsi.

C. — *Possibilité d'augmenter la sensibilité en diminuant le volume du liquide sanguin.*

Ainsi donc, théoriquement, il suffit de diminuer le volume de sang pour que le volume de gaz qui fera apparaître les deux bandes soit réduit dans des proportions équivalentes; *pratiquement* cette diminution du volume du liquide sanguin aura comme seules limites la nécessité : 1° d'observer le liquide dans une petite cuve *ad hoc* et sous une certaine épaisseur; 2° d'assurer le passage du gaz de façon telle que le contact des bulles et du liquide soit assuré pendant un certain temps. Ces différentes conditions sont réalisées expérimentalement comme suit.

L'appareil figuré plus haut a été tout d'abord légèrement simplifié, le tube de Winkler de dimension réduite n'est plus qu'un tube de 7 mm. de diamètre intérieur enroulé en 3 spires (2). Il présente à sa partie terminale inférieure et tout près de son origine une partie soufflée ayant la forme d'une petite cuve parallélipipédique, à sa partie supérieure une boule. L'arrivée du gaz (*fig.* 2) se fait, — non plus, comme dans le tube de Winkler déjà décrit, par un tube soudé à l'origiue des spires, — mais par un tube semi-capillaire étiré, *amovible*, fixé par un petit bouchon à un trou à l'extrémité inférieure du tube en spirale (3). L'expérimentateur peut

(1) Voici ce calcul pour les mélanges à 2, 1 et 0,5/100.000 :

Volume d'air privé d'oxygène ayant circulé dans l'appareil	850	1600	cc 3200
Volume d'air correspondant	1070	2020	4050
— absolu de CO contenu	0,0214	0,0202	0,0202
Le sang en ayant fixé $0^{cc},0165$ cela représente respectivement p. 100	77	81,5	81,5

(2) Diamètre extérieur du cylindre générateur : 70 mm.

(3) Cette modification peut naturellement être apportée au tube de Winkler fonctionnant avec 20 cc. de sang dilué.

ainsi obtenir à son gré, grâce à un jeu de tubes semi-capillaires plus ou moins étirés et préparés à l'avance des bulles qui seront aussi petites qu'il le désire.

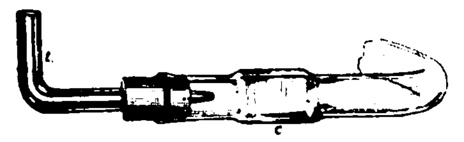


Fig. 2. — Arrivée du gaz dans le tube de Winkler, petit modèle. Le tube semi-capillaire, *t*, amovible, étiré, fait corps avec le tube au moyen d'un petit bouchon de caoutchouc.

L'échantillon de sang, dilué à 2 0/0, est préparé comme suit :

Eau distillée	$17^{cc},6$
Oxyhémoglobine ou méthémoglobine (1)	$0^{cc},4$

et l'on y ajoute :

Ammoniaque diluée, à 2 p. 100	2 cc.
Hydrosulfite de soude	60 à 70 mgr.

Du liquide final, d'un volume de 20 cc. exactement, on prend seulement 6 cc. auxquels on ajoute deux gouttes de saponine à 1 0/0, et on introduit le tout dans le tube de Winkler modifié qui vient d'être décrit. La préparation du gaz dépouillé d'oxygène, le barbotage, l'examen spectroscopique s'effectuent en suivant point pour point le mode opératoire exposé antérieurement; on s'arrange toutefois de façon à ce que le gaz ne circule qu'à une vitesse de 250 cc. environ à l'heure.

Le volume d'oxyde de carbone que fixe le sang au moment où les deux bandes apparaissent, c'est-à-dire quand 25 à 30 0/0 de l'hémoglobine se trouve à l'état d'hémoglobine oxycarbonée, peut aisément se calculer : la solution sanguine est à 2 0/0 d'un sang de capacité respiratoire 18; on en prend 6 cc. qui, s'ils étaient saturés d'oxyde de carbone, pourraient fixer une quantité de ce gaz égale à :

$$6 \times \frac{2}{100} \times \frac{18}{100} = 0^{cc},0216$$

dont 25 0/0 représente $0^{cc},0053$ et 30 0/0 représente $0^{cc},0065$.

Choisissons le chiffre moyen, $0^{cc},0059$, ou plus simplement **$0^{cc},006$**, c'est donc le volume *réellement fixé* par le sang au moment de l'apparition des deux bandes.

Voici maintenant réunis en un tableau les résultats des expériences :

(1) La capacité respiratoire du sang primitif, après addition du dixième de son volume d'alcool, était égale à 18. C'est un même échantillon de ce sang, datant de deux mois, qui a servi dans les expériences que je vais rapporter.

Teneur en CO de l'air initial, en 100.000°	Volume d'air privé d'oxygène ayant circulé dans l'appareil	Volume d'air primitif qui lui correspond	Volume absolu de CO contenu dans cet air	Pourcentage de CO retenu le sang mis en expérience en ayant réellement fixé $0^{cc},006$
	cc	cc	cc	
10..........	90	115	0,0115	52
7,5........	110	140	0,0105	57
5..........	130	165	0,0082	73
3..........	200	250	0,0075	80
2..........	270	340	0,0068	88
1..........	515	650	0,0065	92
0,5........	1000	1260	0,0063	95
0,4........	1200	1520	0,0061	98
0,33.......	1400	1770	0,0058	103

Le simple examen des chiffres de ce tableau, par comparaison avec ceux des tableaux des pages 763 et 764, ou bien de la courbe III (*fig.* 3), qui les traduit, par comparaison avec les courbes I et II sur lesquelles je me suis déjà expliqué, montre une diminution considérable du volume de gaz nécessaire pour l'obtention des bandes.

Ainsi donc il est particulièrement indiqué d'opérer sur 6 cc. de sang, dilué à 2 0/0, additionné d'une trace de saponine, lorsque les quantités d'oxyde de carbone à caractériser et à doser sont particulièrement petites: $0^{cc},006$ à $0^{cc},01$ suffisent, en effet, pour mener à bien cette opération.

Par ailleurs le même tableau montre que la recherche et le dosage de l'oxyde de carbone dilué dans l'air dans la proportion de 1/100.000 est une opération d'une facilité extrême, 500 cc. environ de gaz dépouillé d'oxygène circulant dans l'appareil suffisent pour obtenir les deux bandes (1).

On peut obtenir le même résultat (à la seule condition de faire passer une quantité plus considérable de gaz) avec des atmosphères renfermant les quantités vraiment infiniment petites de 0,5; 0,4; 0,33/100.000^e, soit 1/200.000^e, 1/250.000^e, 1/300.000^e.

D. — *Considérations générales sur l'absorption de l'oxyde de carbone par l'hémoglobine en l'absence d'oxygène.*

Ces données expérimentales ainsi fixées, qui présentent, nous le croyons, un réel intérêt pratique, je désirerais en terminant faire

(1) On est loin des 3200 cc. et des 6 heures de barbotage qu'indiquaient Ogier et Kohn-Abrest pour caractériser et doser 1/20.000^e, soit 5/100.000^e, d'oxyde de carbone dans l'air et qu'ils considéraient comme la limite de la sensibilité de leur méthode; 130 cc. passant en 30 min. dans l'appareil que je viens de décrire suffisent aujourd'hui pour cette même teneur de 1/20.000^e.

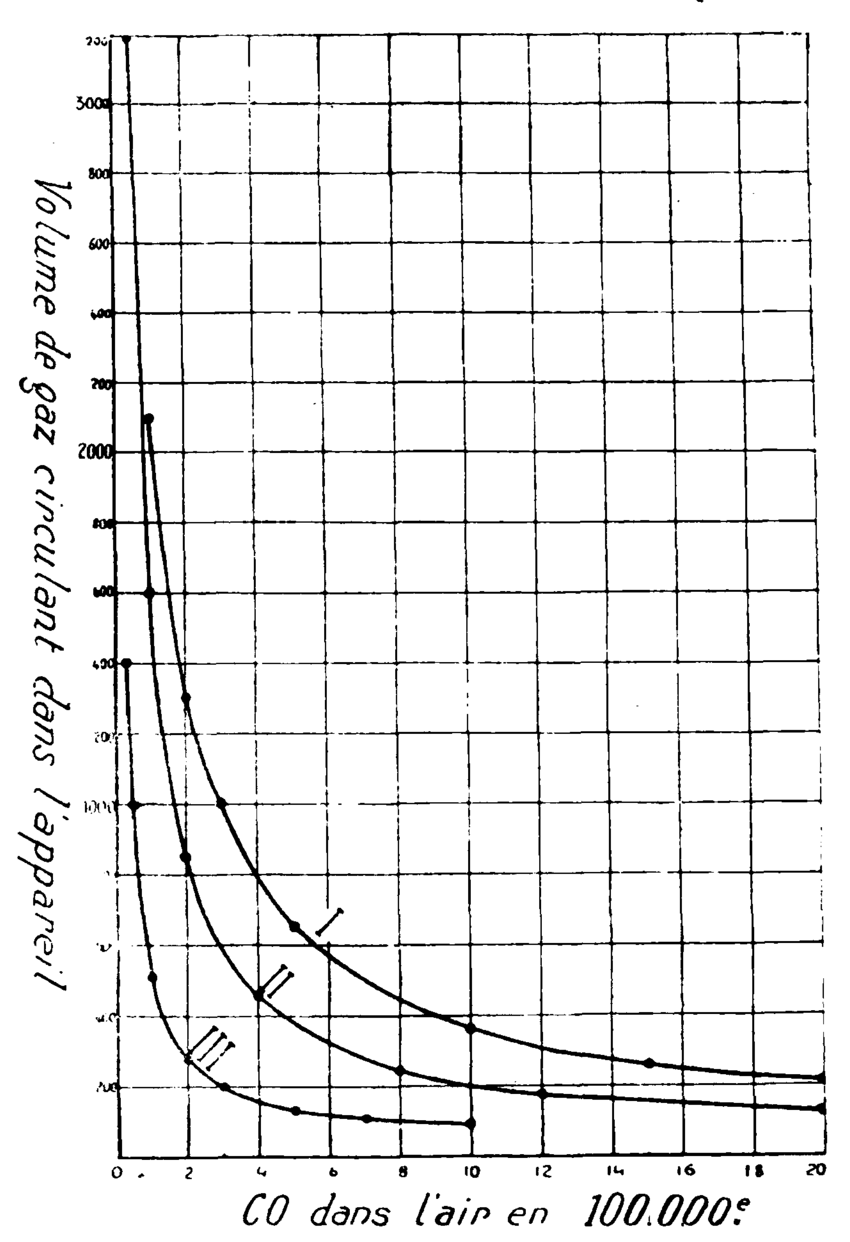


FIG. 3. — Courbes donnant pour nne teneur déterminée d'oxyde de carbone dans l'air, exprimée en 100.000e, le volume d'air, dépouillé d'oxygène, nécessaire pour obtenir l'apparition des deux bandes de l'hémoglobine oxycarbonée.

COURBE I. — Etablie pour un appareil déterminé, avec 20 c.c. de liquide sanguin. Cette courbe reproduit presque exactement les données de Florentin et Vandanberghe.

COURBE II. — Etaldie avec le même appareil et le même volume de liquide sanguin mais en additionnant celui-ci d'une trace de saponine.

COURBE III. — Établie pour le petit appareil fonctionnant avec 6 c.c. de liquide sanguin additionné de saponine.

ressortir, en un résumé très bref, leur intérêt physico-chimique. Il me faut pour cela revenir sur trois réactions que régit la loi d'action de masse (2) et qui sont les suivantes :

1° Quand l'oxyde de carbone et l'oxygène se disputent la possession de l'hémoglobine, et du fait de la réversibilité de la réaction :

$$HbO^2 + CO \rightleftarrows HbCO + O^2 \qquad (I)$$

1 partie d'oxyde de carbone agit comme 220 à 250 parties d'oxygène (1);

2° Quand l'oxygène, *seul*, est en préseuce d'hémoglobine, à une tension déterminée d'oxygène, correspond une proportion rigoureusement déterminée d'oxyhémoglobine. Pour prendre un exemple : pour une tension d'oxygène de 10 mm. de mercure, la proportion de HbO^2 est de 30 0/0, et ceci est en parfait accord avec la réaction réversible :

$$Hb + O^2 \rightleftarrows HbO^2 \qquad (II)$$

3° Quand l'oxyde de carbone, *seul*, se trouve en présence d'hémoglobine, et du fait de la réversibilité de la réaction :

$$Hb + CO \rightleftarrows HbCO \qquad (III)$$

à une tension déterminée d'oxyde de carbone correspond une proportion rigoureusement déterminée d'hémoglobine oxycarbonée, mais comme conséquence également des réactions I et II, c'est à une tension 220 à 250 fois plus petite que celle de l'oxygène que correspond le même pourcentage d'hémoglobine oxycarbonée. Pour prendre l'exemple déjà cité : à la tension d'oxygène de 10 mm. de mercure correspondait une proportion de 30 0/0 d'hémoglobine oxygénée, ce sera à une tension d'oxyde de carbone de 10/250, soit $0^{mm},04$ de mercure que correspondra la même proportion, soit 30 0/0 d'hémoglobine oxycarbonée; cette proportion sera augmentée si la tension de CO est supérieure à $0^{mm},04$, elle sera diminuée si la tension de CO est inférieure à $0^{mm},04$ (2).

Or les expériences que je viens de rapporter dans ce mémoire ne

(1) Si le lecteur s'intéresse aux questions concernant les combinaisons de l'hémoglobine avec les gaz et les lois qui les régissent il les trouvera, traitées en détail, ainsi que la bibliographie, dans l'ouvrage. Maurice NICLOUX, *L'oxyde de carbone et l'intoxication oxycarbonique. Etude chimico-biologique*, 1 vol. in-8°, 256 p., 35 fig., 1925. Masson et Cie éditeurs, Paris (sous presse).

(2) Ces faits ont été établis par l'Ecole anglaise et notamment par J. S. Haldane et ses collaborateurs. Consulter pour l'ensemble de la question : Maurice NICLOUX. Sur les combinaisons de l'hémoglobine avec les gaz : oxygène, oxyde de carbone, mélange de ces deux gaz. Nature de ces combinaisons et discussion sur les réactions d'équilibre qui leur donnent naissance. Revue critique. *Bull. Soc. chim. biol.*, 1919, t. 1, p. 114-145 et mon ouvrage *L'oxyde de carbone et l'intoxication oxycarbonique. Etude chimico-biologique. Loc. cit.*, (sous presse).

constituent en définitive qu'une contribution à l'étude de la réaction III et elles montrent que l'on obtient déjà les bandes, soit 30 0/0 d'hémoglobine oxycarbonée, même quand la proportion d'oxyde de carbone dans l'air n'est que de 1/300.000^{e}, c'est-à-dire lorsque sa tension n'est que de 760 : 300.000 = 0^{mm},0025 de mercure, soit 16 fois moins que la tension de 0^{mm},04 à laquelle correspond d'après l'école anglaise et en accord réel ou apparent avec la loi d'action de masse, cette même proportion d'hémoglobine oxycarbonée.

Cette profonde divergence dans les résultats, beaucoup trop considérable pour qu'on puisse l'attribuer à des erreurs de technique, méritait d'être soulignée quoique je ne puisse en donner aucune explication rationnelle; je continue mes recherches en me proposant de revenir sur cette intéressante question.

Conclusions générales.

Les conclusions générales que l'on peut tirer de l'étude qui vient d'être exposée en détail peuvent se formuler ainsi :

1° La méthode au sang permet de caractériser spécifiquement et de doser l'oxyde de carbone contenu dans l'air ou dans une atmosphère gazeuse quelconque. Si la teneur est de l'ordre de 5/100.000^{e} et plus il est inutile de changer quoi que ce soit à la technique décrite dans mon précédent mémoire : on utilisera le tube de Winkler fonctionnant avec 20 cc. de sang dilué, additionné toutefois de saponine qui régularise et sensibilise la réaction. Si au contraire la teneur de l'air en oxyde de carbone descend au-dessous de 2/100.000^{e}, si le volume absolu de ce gaz ne dépasse pas 0^{cc},005 à 0^{cc},01, on utilisera l'appareil de volume réduit que j'ai décrit, fonctionnant avec 6 cc. de sang dilué, additionné également d'une trace de saponine;

2° La méthode est simple, rapide, d'une exactitude beaucoup plus grande qu'on ne pourrait le supposer *a priori*. L'erreur relative, après l'apprentissage nécessaire pour repérer toujours dans les mêmes conditions l'apparition des bandes, ne dépasse jamais, à mon avis, 10 0/0; elle est beaucoup moins considérable dès que l'œil est suffisamment exercé. Mais même avec cette erreur de 10 0/0, si l'on songe que la méthode est spécifique, d'une sensibilité maintenant supérieure à celle de l'acide iodique, on ne peut lui dénier un énorme intérêt, elle a rendu et rendra, à n'en pas douter, les plus grands services.

J'ajoute enfin que la méthode au sang soulève au point de vue physico-chimique une importante question relative à la combinaison de l'hémoglobine avec l'oxyde de carbone en l'*absence d'oxygène*, Abordée par des expérimentateurs différents, elle a conduit à des résultats foncièrement discordants sans qu'il soit possible un seul instant d'attribuer les divergences constatées à des erreurs systématiques d'expériences. Ces constatations imprévues appellent de nouvelles recherches.

(Institut de Chimie biologique
de la Faculté de Médecine de Strasbourg.)

N° 62. — Sur un modèle pratique d'électrode à hydrogène; par MM. F. VLÈS et E. VELLINGER.

(4.3.1925.)

Nous avions utilisé, dans un travail précédent (1), une électrode à H de forme spéciale, destinée à mesurer le p_H dans des conditions très particulières (système semi-pâteux, à basse température, voisinage du point cryoscopique) ; nous avions été conduits à employer

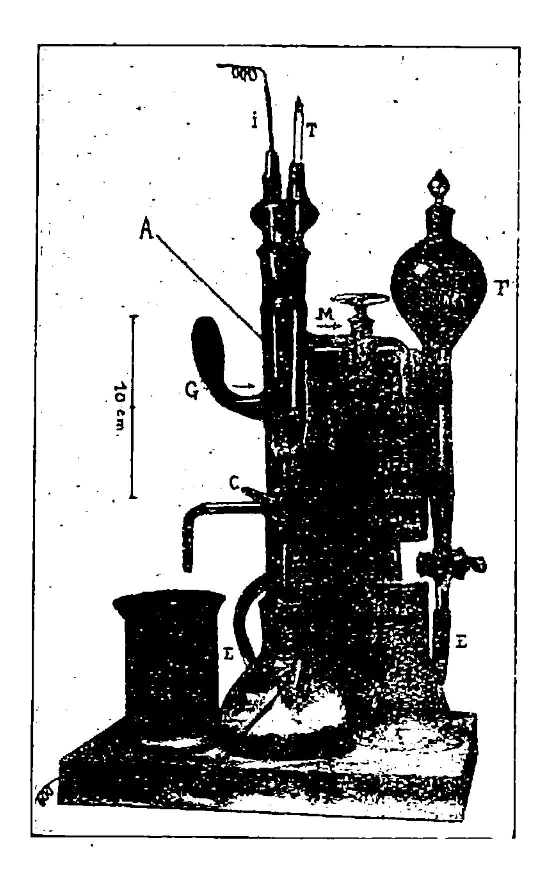


Fig. 1.

un fil de Pt en hélice, effleurant seulement la surface de la pâte, et à déverser un courant d'H sans barbottage, au niveau même de la surface; un thermomètre était inclus dans l'appareil. Des essais postérieurs nous ayant montré que ce type d'électrode était sus-

(1) VLÈS, REISS, VELLINGER, *Arch. de Phys. biolog.*, t. 4, p. 21 ; 1924 ; VLÈS, REISS, VELLINGER, *Bull. Musée océanogr. Monaco*, n° 450 ; 1924.

ceptible de rendre des services dans les mesures usuelles de p_H de liquides, et qu'il y présentait des avantages de commodité, nous avons tenté d'en établir un modèle général susceptible d'être employé d'une façon courante dans les mesures ordinaires de p_H.

Le dispositif a été complété en rendant le récipient de l'électrode à H solidaire de la pile au calomel, ce qui donne un appareil facilement maniable et simplifie certaines des manipulations.

L'appareil actuel se compose de deux récipients superposés, A et B, réunis par un robinet à trois voies C avec décharge latérale. Le récipient inférieur B sert d'électrode au calomel (KCl saturé); son poids, en raison de la présence du Hg, en fait une base stable pour l'ensemble. Un tube latéral E le met en relations avec un réservoir de KCl, dont le liquide sert à purger éventuellement les voies du robinet et à amorcer le contact avec le récipient supérieur. Un second tube latéral D assure le contact entre le Hg et le fil métallique du circuit potentiométrique.

Le récipient supérieur A contient l'électrode à H. C'est un tube cylindro-conique, qu'obture en haut un chapeau de verre traversé par le support de l'électrode métallique I (fil de Pt enroulé en hélice. platiné et polarisé suivant la technique usuelle), et par le thermomètre T.

Le tube reçoit environ 3 cc. de liquide, qui occupent la portion conique. Un tube latéral G, débouchant au ras de la surface liquide, amène le courant d'H; la sortie du gaz est assurée, à la partie supérieure du récipient M, par un second tube M dont le débit est réglable par un robinet.

Le fil de platine est placé immédiatement au débouché du tube d'arrivée de gaz G; il est donc balayé par l'H. Ce fil de Pt doit être réglé de façon à pénétrer de 2 ou 3 millimètres au-dessous de la surface du liquide, et à conserver 4 ou 5 spires au-dessus de cette surface; ce réglage s'obtient facilement en faisant baisser la surface du liquide, dont on décharge quelques gouttes par le tube latéral du robinet C.

La mesure faite, le liquide L est expulsé par le même tube latéral, et l'appareil lavé par un courant d'eau distillée qui suit la même voie. On purge ensuite le robinet en faisant arriver du KCl du réservoir F.

Tout le dispositif, électrodes et réservoir de KCl, est supporté par une console en bois.

Éventuellement, l'électrode à H et l'électrode à calomel peuvent être inclus dans un thermostat.

LES PROGRÈS
EN CHIMIE TOXICOLOGIQUE

Conférence faite au Collège de France
(Laboratoire de M. le Professeur Ch. MOUREU)

Par M. KOHN-ABREST,
Directeur du Laboratoire de toxicologie de la Préfecture de police.

M. le Professeur Moureu en me faisant l'honneur de me demander cette Conférence m'a laissé le choix de l'endroit où elle devait se tenir. Je n'ai pas hésité. Le passé du Laboratoire de M. Moureu, et qui fut celui de Berthelot, reste trop associé au souvenir de mon maître Jules Ogier pour que je ne m'y sente point un peu familier.

Ogier (1853-1913) (1), qui devait acquérir une réputation mondiale comme toxicologue, fut le préparateur de Berthelot au Collège de France de 1876 à 1883, date à laquelle il quitta le Collège pour créer le Laboratoire de Toxicologie qu'on avait décidé d'installer à la Préfecture de Police. Pendant ces huit ans de fructueux labeur passés auprès de Berthelot, alors dans la période de géniale productivité scientifique, Ogier s'imposait à l'estime de son Maître par sa très haute valeur intellectuelle, sa personnalité, et ses qualités d'expérimentateur merveilleusement ingénieux, habile et précis.

Elève, collaborateur et ami d'Ogier, je n'ignore rien de son passé au Collège de France. Aussi dois-je remercier très sincèrement M. le Professeur Moureu, le très éminent successeur des Berthelot et des Jungfleisch, de m'accueillir, ce soir, dans cette maison où j'entends encore les éloges qu'y prononcèrent d'Ogier, à son jubilé scientifique, le 23 novembre 1908, d'illustres savants et où se confondent pour moi tant d'autres nobles souvenirs.

Messieurs,

Le crime d'empoisonnement tend, du moins dans nos pays, à devenir rare. Sans aller jusqu'à prétendre que c'est là l'indice d'un relèvement de la moralité publique (le revolver reste), on peut du moins attribuer ce résultat au progrès des sciences qui nous permettent, en général, de retrouver les traces des poisons dans

(1) J. OGIER, Son jubilé scientifique 1908, *Bull. Anc. Elèves de Frémy;* ses obsèques 1913, *Bull. Anc. Elèves de Frémy*. Notice par E. KOHN-ABREST, *Soc. Méd. publique*, 1913 et *Traité Chimie toxicologique*, 2e éd., t. 1.

« l'Océan de matière » que représente le corps humain; alors que jadis, l'empoisonnement, ce lâche attentat prémédité de longue date, avait beaucoup de chances de rester ignoré.

Il me suffit, pour montrer l'état rudimentaire de la toxicologie aux époques relativement modernes de notre histoire, d'extraire le rapport de Guy Simon, apothicaire, chimiste expert, chargé d'analyser les produits saisis, en 1666, chez Saint-Croix, l'amant de la Brinvilliers :

« Il a d'abord versé quelques gouttes de la liqueur des fioles « dans de l'huile de tartre et il ne s'est rien précipité au fond des « vaisseaux; il a mis un peu de liqueur dans un matras sur sable, « et il n'a trouvé aucune matière acide, ni dure à la langue, et « presque point de sels fixes. Puis, il a empoisonné un pigeon, un « chien, un poulet d'Inde et, les ayant ouverts, il n'a trouvé qu'un « peu de sang caillé au ventricule du cœur. De la poudre déposée « par la liqueur, il en a donné à un chat sur de la fressure de « mouton. Le chat vomit pendant une 1/2 heure et fut trouvé mort! »
Conclusion : « C'est un poison terrible, diabolique, insaisissable ».

Aujourd'hui, le crime d'empoisonnement est vite reconnu; la presse en propage tous les détails. Dans les campagnes les plus reculées (s'il en existe encore) le public se trouve informé des recherches judiciaires, scientifiques et de leurs résultats; de sorte que la crainte et la réflexion salutaire viennent décourager ceux qui seraient tentés de faire œuvre d'empoisonneurs.

Pourtant, il faut compter avec le criminel dont l'instinct sournois demeure rebelle à toute contingence, et l'empoisonnement, au sens judiciaire du mot (1), s'il devient plus rare, n'est pas encore près de disparaître.

Mais à côté des empoisonnements volontaires (par crime ou suicide), les empoisonnements accidentels sont pour le moins, aussi fréquents que jadis. Ce sont les intoxications : par l'*oxyde de carbone* (les progrès en matière de chauffage, pour les masses, laissent fort à désirer), par *erreurs pharmaceutiques*, par *confusions diverses*; les *intoxications alimentaires*. Enfin, et surtout les *accidents du travail* et les *maladies professionnelles*. Il n'est en effet guère de produits, dont on peut négliger d'étudier les risques d'effets nuisibles à la santé de ceux qui les fabriquent ou les manipulent industriellement. L'étude chimique de toutes les causes d'empoisonnement aussi variées qu'elles soient (2) forme la base de cette

(1) C'est-à-dire l'attentat criminel ou intentionnel; l'on réserve le mot *intoxication*, aux empoisonnements accidentels ou involontaires.

(2) La définition de l'empoisonnement par le *Code pénal français*, art. 301 suffit pour montrer la variété de nos travaux. Il qualifie d'empoisonnement « tout attentat à la vie d'une personne par l'effet des « substances qui peuvent donner la mort plus ou moins promptement, « de quelque manière que ces substances aient été employées ou admi- « nistrées et quelles qu'en aient été les suites ». Cette définition a le mérite d'une grande simplicité mais, comme le fit remarquer J. Ogier, elle permet parfaitement de considérer comme empoisonnés les gens qui reçoivent une balle de revolver, ou avalent du verre pilé.

science très spéciale, la *chimie toxicologique*, complément de la médecine légale, et dont l'évolution vers l'hygiène générale ou professionnelle est aujourd'hui un fait indiscutable.

Cette science relativement récente emprunte nécessairement aux autres sciences expérimentales la plupart de ses méthodes d'investigations, mais sa personnalité se retrouve dans la discussion et l'interprétation des résultats de l'analyse.

Le tableau suivant comprend la statistique des expertises toxicologiques d'ordre judiciaire confiées tant à J. Ogier qu'à moi-même; elles montrent la variété des travaux. On voit qu'en moyenne, pour un cinquième seulement de ces expertises, l'analyse chimique, suivant la formule consacrée, « n'a pas montré les causes de la mort », cette dernière ayant eu, d'ailleurs, dans la plupart de ces cas non éclaircis par examen chimique, toute autre cause qu'un empoisonnement.

Oxyde de carbone	104
Autres gaz	26
Acide cyanhydrique. — Cyanures	40
Essences, chloroforme et autres dérivés chlorés, benzine	19
Alcool. — Ether	11
Acides phénique, picrique, polyphénols	8
Formol	4
Antimoine	3
Arsenic	67
Mercure	44
Plomb. — Cuivre	15
Zinc. — *Baryum*	9
Phosphore	10
Strychnine	39
Morphine. — Opium	53
Atropine	4
Cocaïne	15
Colchicine	5
Autres alcaloïdes (pelletiérine, aconit)	18
Digitaline et poisons cardiaques	3
Stupéfiants divers (véronal)	10
Acide oxalique	7
Acides. — Eau de Javel, alcalis, potasse, soude	11
Empoisonnements alimentaires	59
Causes de la mort inexpliquées	261
Taches de sang	169
Produits abortifs, taches suspectes, tentatives criminelles, accidents de travail, maladies professionnelles, divers	215
Total	1.262

Rien ne peut mieux servir à montrer les progrès accomplis en chimie toxicologique, que de décrire la marche de la principale application pratique de cette science : l'*expertise*.

Quel que soit le problème posé, il importe, vu la fragilité de beaucoup de poisons dans les organes, dans l'air et dans d'autres milieux, que les constatations chimiques aient lieu sans retard. L'obligation de faire « vite et bien » est, d'autre part, également commandée par des raisons morales.

Aussi les chimistes toxicologiques se sont-ils préoccupés d'instituer ou de signaler les procédés permettant rapidement de déceler et de doser, s'il le faut, même sur place, les substances toxiques. Les progrès réalisés en cette matière depuis une vingtaine d'années sont considérables.

L'EXPERTISE TOXICOLOGIQUE

L'analyse des viscères.

Les opérations préliminaires : prélèvement des viscères, mise en bocaux, transports, etc..., sont trop connues des spécialistes, pour qu'il y ait lieu d'insister ici (1). Toutefois, on doit mentionner les essais de conservation par le froid (à congélation — 5° à — 10°). On sait que le froid est le seul moyen admissible de conservation des organes en vue de l'expertise, encore son action ne doit-elle point être ni trop intense, ni trop prolongée, car certains poisons gazeux, dissous dans les liquides de l'organisme, lors de la congélation de ces liquides, pourraient s'en séparer plus ou moins complètement (acide sulfhydrique, acide carbonique, et très vraisemblablement acide *cyanhydrique*).

La recherche des substances toxiques dans les organes s'effectuera en tenant compte d'une classification très simple où les poisons sont groupés d'après la nature des opérations qui servent à les isoler dans les analyses (2). Suivant Ogier, on distingue ainsi trois grands groupes :

1° *Les poisons gazeux ou volatils*; 2° *les poisons d'origine minérale*; 3° *les poisons végétaux ou organiques*. Cette dernière classe comprend les glucosides, les alcaloïdes et les innombrables composés toxiques de la chimie organique. Les subdivisions étant également établies suivant les caractères analytiques qui permettent,

(1) Au cours de l'autopsie, l'emploi des papiers réactifs permet déjà de constater la présence de poisons comme acide cyanhydrique, hydrogène phosphoré, etc. Quelques précautions indispensables doivent être observées : prélever autant que possible les organes en entier, les placer séparément dans des bocaux de verre bouchés imparfaitement par des bouchons en liège, éviter toute fermeture hermétique et l'emploi de mastics (souvent plombifères, etc.). Enfin, ne rien ajouter *pour aider à leur conservation*. Le sang du cœur (Balthazard, *Acad. Méd. Légale*, juin 1924) doit être recueilli à part et placé dans des flacons qu'il remplira entièrement, afin d'éviter toute décomposition de l'hémoglobine oxycarbonée à l'air.

(2) Les auteurs de différents traités de toxicologie ont classé les substances toxiques soit d'après leur action physiologique, soit d'après leurs analogies chimiques. Ces classifications m'ont paru, pratiquement, trop compliquées.

dans chaque groupe, d'isoler successivement les substances toxiques (1).

D'après cette classification « analytique », la mise en marche de l'expertise chimique s'effectuera en prélevant, d'abord, la moitié de chaque organe ou liquide. Après broyage et mélange, l'échantillon moyen ainsi obtenu est fractionné et employé de la manière suivante (2) : *a*) Les 4/10e pour la recherche des *poisons volatils* et des poisons d'*origine minérale; b*) le 1/10e pour des recherches complémentaires des précédents : *sulfocyanures*, *plomb*, *zinc*, *baryum*, en général tous éléments toxiques autres que *As* et *Hg*, *Cu*, *Bi*, les acides ou les alcalis caustiques; *c*) les 5/10es pour la recherche des *poisons végétaux* ou *organiques*.

Le sang est réservé pour la recherche de l'*oxyde de carbone*, des gaz divers : CO^2, H^2S, carbures d'hydrogène. On y recherchera également certains poisons volatils comme *alcool*, *chloroforme*, etc.. sans préjudice de la recherche de ces derniers au cours de la marche générale.

Au cas où l'analyse faite sur les échantillons moyens des organes aura révélé quelque substance toxique, on en étudiera la répartition dans chaque organe sur des prises d'essais en rapport avec les quantités de substance toxique trouvée en totalité, mais on aura soin de réserver au moins le quart de chaque organe en vue d'une contre-expertise.

Il peut paraître surprenant à l'époque où les « microdosages » jouissent d'une faveur peut-être excessive, qu'en toxicologie, nous persistions à opérer sur d'aussi larges échantillons moyens d'organes (le poids moyen des viscères humains varie entre 5 et 8 kilogrammes, ce qui donne pour A : 1000 et 1600 gr.; B : 250 à 400 gr.; C: 1250 à 2000 gr.). Certains toxicologistes, notamment ceux de l'école allemande, préfèrent opérer sur des quantités beaucoup plus faibles; mais dans une recherche très générale où toutes sortes d'essais doivent être multipliés d'une façon assez rapide, il convient, pour que chacun d'eux reste suffisamment sensible, d'opérer sur des échantillons assez larges.

Poisons gazeux ou volatils. — Examen du sang.

La recherche des gaz toxiques dans le sang est la première opération de l'expertise proprement dite.

Nulle question toxicologique n'a été plus approfondie depuis 1915 que celle des gaz toxiques; il serait impossible d'en donner, dans

(1) Ogier et Kohn-Abrest, *Traité de Chimie toxicologique*, 1924, G. Doin, éditeur, t. 1, p. 31.

(2) Afin de rendre moins pénibles et malsaines les opérations préliminaires, on peut, comme l'a proposé G. Leroy (*Ann. fals.*, 1916) congeler les organes et les réduire en neige. Ou bien effectuer le pulpage des organes non congelés, ce qui, jusqu'à présent, semble le plus pratique, dans des appareils automatiques. On a proposé également (Bordas et Bruère, *Bull. Soc. Méd. Légale*, 1916), pour faciliter l'extraction des substances toxiques, de soumettre les organes à l'autolyse par certains ferments (uréase).

le cadre de cette conférence, une bibliographie satisfaisante. Les efforts généraux des chimistes français ont été retracés par Ch. Moureu (1). On trouvera aussi une énumération assez complète des gaz ou substances toxiques dans des périodes scientifiques (2).

Pour ma part, je ne retiens actuellement que les substances gazeuses susceptibles d'être rencontrées dans les produits de combustion; les gaz produits dans l'industrie et les émanations insalubres diverses (3).

Sans doute devra-t-on se préoccuper davantage qu'on ne l'a fait jusqu'à présent de la présence des gaz rares (hélium) ou des émanations radioactives dans le sang de certains sujets ayant pu être plus ou moins gravement intoxiqués par des substances radioactives.

Il faut, eu effet, prévoir ces substances parmi celles qui intéressent la toxicologie et l'hygiène industrielle.

L'analyse des gaz forme donc plus que jamais un chapitre important de la chimie toxicologique.

L'examen spectroscopique du sang et ses progrès.

Depuis Stokes (1862), on sait que l'oxyhémoglobine et l'hémoglobine oxycarbonée ont des spectres d'absorption très ressemblants, se traduisant, pour les solutions aqueuses de sang, par deux bandes entre D et E correspondant, d'après Cherbuliez, aux vibrations de longueurs d'onde suivantes :

OXYHÉMOGLOBINE		CARBOXYHÉMOGLOBINE	
$\alpha = \lambda$	(586–568)	$\alpha = \lambda$	(582–560)
$\beta = \lambda$	(552–528)	$\beta = \lambda$	(549–522)
Milieu de la première bande λ (**577**)		Milieu de la première bande (**571**)	

Jaderkolm a trouvé les valeurs un peu différentes pour le milieu de la première bande de l'*oxyhémoglobine* ($\lambda = 577.5$) et V. Balthazard (1924) trouve, pour le milieu de la première bande de la *carboxyhémoglobine* $\lambda = 570$.

Mais généralement, le repérage des bandes n'est pas effectué en longueurs d'ondes et on se contente de les repérer suivant une échelle micrométrique mobile, le prisme restant fixe; les bandes occupent alors des positions plus ou moins étendues selon la dispersion du système. Toutefois, avec l'instrument à un seul prisme d'usage courant dans les laboratoires, lorsqu'on situe arbitrairement la raie D du sodium servant de repère à la division 80 du

(1) La *Chimie et la guerre*, 1920.

(2) A. Haller, les Nouveautés chimiques (G. Doin, 1924); voir aussi *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1919.

(3) J'ai groupé ces substances selon la possibilité plus ou moins grande d'en caractériser les traces dans les viscères et distingué aussi les *gaz irritants* dont la caractérisation toxicologique est à peu près impossible, les *gaz toxiques* qui agissent comme des poisons chimiques et dont on peut caractériser les traces dans les viscères, enfin les *gaz mixtes*. *Traité de Chimie toxicologique*, 2e édition, t. 1, p. 246 à 279.

micromètre, les bandes d'absorption occupent au micromètre les positions respectives suivantes :

I	II
Sang ordinaire (oxyhémoglobine)	Sang oxycarboné (carboxyhémoglobine)
$\alpha = 82\text{-}88$	$\alpha = 83$ (ou 84)–89
$\beta = 95\text{-}105$	$\beta = 96\text{-}106$ ou 107)

Il n'y a donc, dans ces conditions, qu'une différence très faible entre le spectre du sang oxycarboné et celui du sang ordinaire. Ce n'est qu'en les superposant qu'on se rend compte du décalage à droite des bandes de l'hémoglobine oxycarbonée.

On sait depuis 70 ans que cette distinction entre les deux spectres devient facile lorsqu'on ajoute un agent réducteur (1) à la solution sanguine. Ce moyen classique (il remonte à Stokes) permet, lorsque dans le sang à examiner, *le rapport entre l'hémoglobine oxycarbonée à l'hémoglobine totale* est suffisamment élevé, de reconnaître sans aucune difficulté, l'oxyde de carbone.

Sous l'influence de l'agent réducteur, les deux bandes de l'oxyhémoglobine se réduisent plus ou moins vite (1' à 20') en la bande de l'hémoglobine réduite (λ 600-529). Les deux bandes primitives disparaissent donc pour se fondre en une bande unique intermédiaire (Stokes); l'espace qui séparait les deux bandes s'obscurcit entièrement. Par contre les deux bandes de la carboxyhémoglobine, qui, elle, n'est pas influencée par l'agent réducteur, persistent et, l'espace intermédiaire reste d'autant plus clair que la proportion d'hémoglobine oxycarbonée, dans l'hémoglobine totale, $\frac{H_{co}}{H_t}$ est plus élevée.

Nous avons, Ogier et moi, signalé des causes d'erreurs, notamment celle due au défaut de repérage des bandes, au cas où le sang à examiner contiendrait de l'hématine alcaline qui se forme spontanément parfois au cours de la putréfaction. Au contact des agents réducteurs, l'hématine alcaline donne de l'hémochromogène (hématine alcaline réduite) se traduisant aussi par deux bandes et qui, sans repérage, pourraient être confondues avec celle de la carboxyhémoglobine.

Ce ne sont pas toutefois ces causes d'erreurs, faciles à éviter, qui constituent l'inconvénient de l'examen spectroscopique direct, mais son manque de sensibilité. Lorsque le sang contient, à la fois, de l'hémoglobine ordinaire et de l'hémoglobine oxycarbonée, le spectre, après action de l'agent réducteur, présentera à la fois la bande de Stokes et les deux bandes de la carboxyhémoglobine. Si la proportion de cette dernière $\frac{H_{co}}{H_t}$ est faible, on verra surtout la bande de Stokes et on distinguera très mal ou même plus du tout, l'espace

(1) Tartrate d'étain ammoniacal (Stokes 1862) sulfhydrate d'ammoniaque, hydrosulfite de soude alcaliu (sodium ou ammoniacal), etc... Si on emploie le sulfhydrate on en ajoutera 1/20e ou 1/40e de la solution sanguine diluée au 1/100e de sang vrai.

intermédiaire des deux bandes de la carboxyhémoglobine. D'après nos déterminations, avec un instrument à prisme unique on cessera de caractériser l'oxyde de carbone lorsque $\frac{H_{co}}{H_t} < 1/8^e$ (1).

Pour reconnaître les proportions plus faibles, l'extraction des gaz et leur analyse restent nécessaires.

C'est ce rapport $\frac{H_{co}}{H_t}$ $\frac{\text{hémoglobine combinée à l'oxyde de carbone}}{\text{hémoglobine totale}}$ que Haldane (*Journ. of. Phisiologie*, 1896, p. 502), de Saint-Martin (*Journ. de Physiologie et de Pathologie générale*, t. **1**, p. 103), Gréhant, et surtout Balthazard et Nicloux (*C. R.*, 19 juin 1911) ont désigné par *coefficient d'intoxication*, ou *d'empoisonnement*, *oxycarbonique*.

Balthazard (*Bull. Soc. Ch. Biol.*, nov. 1921. *Ann. Méd. légale*, juin 1924) dit notamment :

« Ce rapport mesure la proportion de l'hémoglobine devenue incapable de véhiculer l'oxygène à l'hémoglobine totale. Il fournit réellement une indication précise sur l'intensité de l'intoxication et nous l'avons vu au moment de la mort osciller au voisinage de 0,66 (2) ».

L'examen spectroscopique ne permet donc pas, répétons-le, de retrouver l'oxyde de carbone dans le sang lorsque le coefficient d'empoisonnement ne dépasse pas 0.10 ou 0.12. Il permet, par contre, mais très grossièrement, il est vrai, d'évaluer les coefficients supérieurs par une appréciation de la netteté plus ou moins grande de l'espace intermédiaire des deux bandes d'absorption après addition de l'agent réducteur à la solution sanguine.

Ce moyen très empirique donne à un observateur exercé les indications suivantes :

Espace intermédiaire extrêmement net....... (*ne varietur*)	$\frac{H_{co}}{H_t} > 0.66$
Espace intermédiaire très net (à peine estompé).	$0.60 < \frac{H_{co}}{H_t} < 0.66$
Espace intermédiaire légèrement estompé....	$0.50 < \frac{H_{co}}{H_t} < 0.60$

(1) Le sang humain vrai (sang du cœur à teneur normale d'hémoglobine, non mélangé de liquide ou de sérosités diverses) fixe environ par 100 cc., 24 à 25 cc. d'oxyde de carbone, c'est-à-dire que l'examen spectroscopique ne permet pas de reconnaître moins de 3 cc. de CO dans 100 cc. de sang vrai.

(2) (Voir aussi Balthazard, intoxication oxycarbonée aiguë. Rapport au 8ᵉ Congrès de Médecine légale de langue française. Paris 26-28 mai 1913.) Il n'en résulte nullement, toutefois, que si le coefficient de 0.66 n'est pas retrouvé dans une expertise, la mort n'est point due à l'oxyde de carbone, diverses causes physiologiques autant que chimiques interviennent pour que l'on trouve parfois, au cours des expertises toxicologiques, des valeurs bien plus faibles (*Traité de Chimie toxicologique*, 2ᵉ édition, t. **1**, p. 71).

Espace intermédiaire flou .... $0.30 < \frac{H_{co}}{H_t} < 0.50$

Espace intermédiaire très flou.................... $0.20 < \frac{H_{co}}{H_t} < 0.30$

Espace intermédiaire à peine visible.......... $0.10 < \frac{H_{co}}{H_t} < 0.20$

Le coefficient maximum dans les intoxications, observé jusqu'à présent, atteint *0,80*.

Mais on peut déterminer scientifiquement le rapport $\frac{C_{co}}{H_t}$ par spectrophotométrie, Rubner (1875), Vierort, Cherbuliez (1890), de G. Saint-Martin (1898), ont déterminé les rapports d'absorption de l'hémoglobine oxygénée et de l'hémoglobine oxycarbonée.

G. de Saint-Martin, notamment, a déterminé, suivant la méthode de Vierort, le coefficient d'extinction E en recevant sur un nicol le rayon naturel R ayant traversé la solution sanguine, et sur un autre nicol, un rayon polarisé R_1. On produit, par rotation du nicol, l'affaiblissement de R_1 jusqu'à égalité avec R. Cette détermination s'effectue en deux plages différentes du spectre convenablement choisies λ (569-556) et λ (550-537).

On en déduit par le calcul (1) $\frac{E}{C}$ (E coefficient d'extinction, C concentration en hémoglobine). Il existe une relation entre $\frac{E}{C}$ et $\frac{C_o}{C}$ (concentration en oxyhémoglobine) exprimée par une droite dont les points extrêmes sont déterminés par les cas particuliers suivants :

1° Toute l'hémoglobine est oxygénée, dans ce cas : $C_o = C$ et $C_{co} = 1$ et $\frac{E}{C} = 463$.

2° Toute l'hémoglobine est oxycarbonée, dans ce cas : $C_o = 0$ et $C_{co} = 0$ $\frac{C_o}{C} = 0$ et $\frac{(E)}{C} = 658$.

Il suffit alors de porter en abscisses chaque valeur trouvée pour $\frac{E}{C}$, l'ordonnée correspondante est déterminée par la droite, on obtient ainsi $\frac{C_o}{C}$ ou ce qui revient au même :

$$\frac{H_o}{H_t} \quad \frac{\text{hémoglobine combinée à l'oxygène}}{\text{hémoglobine totale}}$$

on en déduit $\frac{H_{co}}{H_t} = 1 - \frac{H_o}{H_t}$, sous réserve de poser l'hypothèse que

(1) G. de Saint-Martin, *Spectrophotométrie du sang*. Dom. 1898, p. 102 à 108.

l'hémoglobine contenue dans le sang, qui n'est pas oxycarbonée, se trouve entièrement à l'état d'oxyhémoglobine (1).

On voit combien cette méthode fort intéressante paraît délicate. Elle n'est pas entrée dans la pratique, la détermination des constantes prête d'ailleurs à discussion.

La méthode imaginée récemment par V. Balthazard, l'éminent professeur de Médecine légale à la Faculté de Médecine de Paris, permet, d'une manière très simple et avec une approximation suffisante pour les expertises, de résoudre ce délicat problème de spectrophotométrie. Elle est établie précisément sur le décalage à droite du spectre de la carboxyhémoglobine ci-dessus indiqué (page 779), par rapport à celui de l'oxyhémoglobine, observé à l'aide d'un système suffisamment dispersif.

Une goutte de sang est prélevée à l'aide d'une pipette dans le cœur du cadavre ou dans la veine du vivant. Elle est immédiatement mélangée avec de l'eau privée d'oxygène et placée dans une petite cuve à faces parallèles, une goutte de toluène à la surface isole le sang de l'air. On examine alors la solution avec l'hémospectromètre de Balthazard (construit par Jobin Yvon) et on amène la bande d'absorption de gauche exactement entre les fils verticaux du réticule de manière à ce qu'il y ait égalité de pénombre des deux côtés. On lit sur le cercle gradué la longueur d'onde qui correspond à la partie la plus sombre de la bande. On constate alors que la bande de gauche du spectre de l'oxyhémoglobine a son maximum à la longueur d'onde *5770* (U. A.), celle de la carboxyhémoglobine à la longueur d'onde *5700*.

Quand le sang contient de l'oxyde de carbone, la bande de gauche est déplacée vers la droite par rapport à celle de l'oxyhémoglobine, d'autant plus qne le sang contient plns de carboxyhémoglobine.

En mesurant exactement le déplacement de la bande au spectromètre, il est possible, à 5 0/0 près, de déterminer la valeur du coefficient d'empoisonnement (à condition que ce dernier dépasse 0.10).

Donc, par cette méthode, on évite les opérations chimiques, nécessaires à la détermination rigoureuse du coefficient d'empoisonnement, qui comporteraient (2) d'après Balthazard et Nicloux (3) : 1° la préparation, à l'abri de l'air, d'un échantillon moyen du sang à examiner;

2° L'extraction de l'oxyde de carhone et sou dosage sur une prise d'essai de cet échantillon;

3° La saturation par l'oxyde de carbone d'une autre prise d'essai (qu'on agite, à cet effet, mécaniquement, dans de l'oxyde de carbone pur);

4° L'extraction et le dosage de l'oxyde de carbone du sang ainsi saturé (après avoir éliminé par le vide *à froid* l'oxyde de carbone

(1) Voir, pour les autres cas, HUFNER (1877 à 1893).

(2) BALTHAZARD, *Bull. Soc. Chim. biol.*, novembre 1924. *Ann. Méd. légale*, juin 1924.

(3) *C. R.*, 1911.

retenu par dissolution dans le sérum qui en dissont le 1/50e de son volume).

On obtient finalement le nombre exprimant le rapport de la quantité d'oxyde de carbone trouvé dans le sang, à celle qu'il est susceptible de fixer en totalité, ou ce qui revient au même $\frac{H_{co}}{H_t}$ (coefficient d'intoxication oxycarbonée).

M. Nicloux a établi des dispositifs très simples pour l'extraction et le dosage de l'oxyde de carbone dans le sang (1), (permettant ainsi le « microdosage » de ce gaz, c'est-à-dire son dosage dans de très petites quantités de sang (2), le gaz est déterminé par combustion endiométrique). Ces dispositifs évitent l'emploi de la trompe à mercure.

Toutefois cette dernière est toujours l'instrument indispensable d'un laboratoire de toxicologie (de même que la cuve à mercure profonde de Berthelot) car elle seule permet de recueillir intégralement les gaz du sang sans qu'il y ait à craindre de perte par dissolution dans l'eau (acide carbonique). L'emploi de la trompe à mercure reste donc indiqué quand il s'agit d'effectuer l'analyse complète des gaz du sang.

La détermination précise du coefficient d'intoxication ne présente, parfois, dans la pratique, qu'un intérêt relatif (3). L'examen spectrophotométrique de Balthazard et, souvent à la rigueur, l'examen spectroscopique ordinaire, bien fait, y suffisent. Mais dans beaucoup de circonstances, il est indispensable de rechercher dans le sang les petites quantités d'oxyde de carbone qui échappent à l'examen par des méthodes physiques.

Il est, d'autre part, très important, en toxicologie, de pouvoir caractériser et doser rapidement, sans trop de complications et sur une seule prise d'essai, du sang, toutes les substances gazeuses et volatiles dont la détermination présente de l'intérêt au point de vue chimico-légal, c'est-à-dire, non seulement, l'oxyde de carbone, mais encore : alcool, hydrogène sulfuré, acide cyanhydrique, acide carboniqne, etc...

Le dispositif qui m'a permis de résoudre cette question est représenté par la figure 1 ci-contre (4).

L'eau condensée en U retient l'alcool (5), le nitrate d'argent (N/50e)

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1913.

(2) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1924.

(3) Beaucoup de facteurs interviennent pour diminuer la valeur du coefficient d'intoxication : la survie au cours de laquelle une notable partie de l'oxyde de carbone se trouve éliminée, la mort survenant par complication tardive. La moindre résistance à l'oxyde de carbone des sujets atteints de maladies ou de tares organiques, la putréfaction à l'air, ou l'action de l'air qui entraînent le déplacement par l'oxygène de l'oxyde de carbone, etc... *Traité de Chimie toxicologique*, 2e édition t. 1, p. 72 et 115.

(4) *C. R.*, 1924.

(5) Balthazard et Lambert ont attiré l'attention sur l'utilité du dosage de l'alcool dans le sang ou l'urine, afin d'établir s'il y avait état d'ivresse. Le dosage s'effectue par le procédé de Nicloux (*C. R. Soc*

F, retient H^2S, PH^3, AsH^3, Cy et HCy, quant aux gaz, ils sont recueillis dans l'éprouvette au bas de l'excellente trompe d'Ogier.

Les gaz recueillis sur le mercure sont mesurés, l'acide carbonique absorbé par la potasse, ensuite l'oxygène, par l'acide pyrogallique et la potasse, l'oxyde de carbone, par le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, réactif que je continue à préférer à tous les autres. Après séparation du chlorure cuivreux chlorhydrique et élimination des vapeurs chlorhydriques par une trace de potasse, on soumet le gaz à l'étincelle électrique pour y rechercher les car-

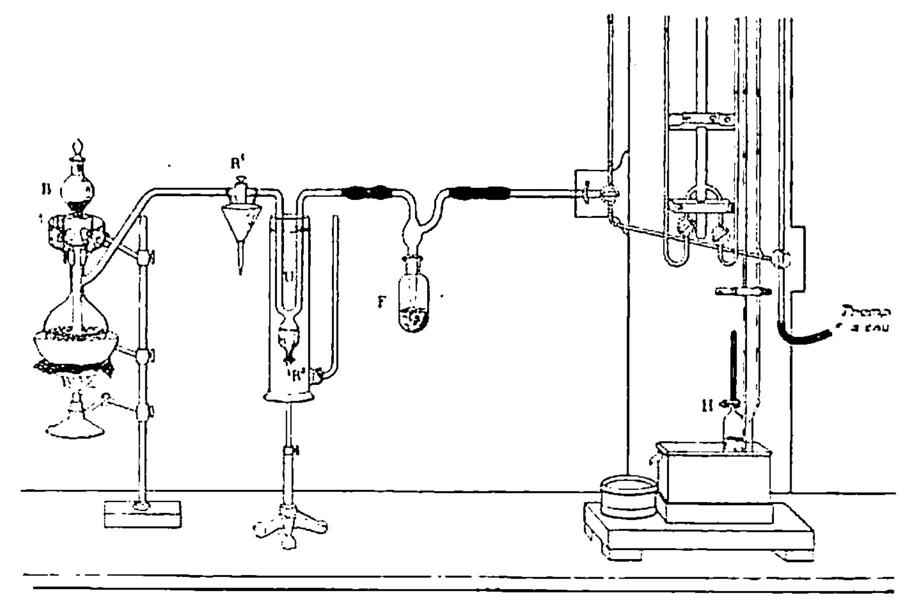


Fig. 1.

bures d'hydrogène, et l'on met l'acétylène formé en évidence, par le chlorure cuivreux ammoniacal. (On peut également effectuer une combustion eudiométrique, mettre en évidence par l'eau de baryte, CO^2 formé, et se rendre compte éventuellement de la présence de l'hydrogène.)

Il serait intéressant d'essayer de rechercher les carbures d'hydrogène par l'examen spectroscopique dans un tube de Plucker, du gaz débarrassé de CO^2 O, CO, comme je l'ai fait jadis dans les gaz extraits de l'aluminium (1) et aussi suivant la technique de Moureu et Lepape, rechercher les gaz rares après l'élimination de l'azote.

La recherche des carbures d'hydrogène dans le sang ne présente habituellement de l'intérêt que lorsqu'il s'agit de déterminer si l'intoxication oxycarbonée a été produite par le gaz d'éclairage

biologie 1898-1903) légèrement modifié par nous. Au cas où l'alcool ne serait pas intégralement retenu dans le tube U, par suite d'un défaut de refroidissement de ce dernier, on le retrouverait dans le nitrate d'argent.

(1) *Recherches sur l'aluminium*, 1911, 1 vol., Béranger, éditeur.

plutôt que par une autre source d'oxyde de carbone. Dans ce cas, la recherche des carbures d'hydrogène se limite à celle du *méthane*.

Si, toutefois, il fallait constater la présence d'autres carbures, on modifierait la marche de l'analyse en absorbant successivement avant l'*oxyde de carbone*, *l'acétylène* par le réactif de Lebeau et Damiens (1) iodo-mercurate de potassium en milieu alcalin), l'éthylène par l'eau de brôme, suivant la technique de Berthelot, ou par agitation très prolongée avec de l'acide sulfurique à 66° activé par de l'acide vanadique (Lebeau et Damiens) (2).

Les constatations que j'ai pu faire sur les gaz du sang m'ont montré que ce dernier, même très putréfié, ne contient pas d'hydrogène, il contient très rarement des carbures, encore ne s'agit-il que de traces de méthane. Les carbures d'hydrogène se retrouveront, par contre, avec l'oxyde de carbone parfois dans le sang de personnes exposées aux atmosphères crées par les explosions les plus diverses. (*Traité Chimie Toxicologique*, t. **1**, p. 120.)

L'application de la méthode de recherche des gaz du sang (*C. R.*, t. **179**, p. 903) m'a permis de suivre d'une façon très nette la formation de l'hydrogène sulfuré au cours de la putréfaction et sa disparition dans le sang congelé; la fixation par le sang, de l'acide cyanhydrique du gaz d'éclairage (qui en contient 1/5000). Cette méthode résout certains problèmes de toxicologie pratique (intoxication par CO, par acide carbonique, etc.) en permettant de faire une part plus exacte des effets de la putréfaction sur le sang. Enfin, elle m'a démontré à mon tour, après Gréhant, Nicloux, de Saint-Martin, la présence normale de l'oxyde de carbone dans le sang humain (0,2 p. 100 volumes).

Recherche des gaz toxiques dans l'air.

Elle est le complément souvent indispensable de l'analyse des gaz du sang lorsqu'il s'agit d'expertises toxicologiques proprement dites. D'autre part, elle constitue un contrôle préventif en matière d'hygiène industrielle.

La recherche de l'oxyde de carbone est le problème le plus fréquemment posé, mais la recherche dans l'air d'autres gaz toxiques et surtout le dosage de l'acide carbonique, sont des compléments indispensables de beaucoup de recherches d'oxyde de carbone. Aussi avons-nous, au Laboratoire de Toxicologie, étudié spécialement cette partie de l'analyse des gaz et indiqué ou imaginé les procédés qui rendent le plus de services à l'expert (3).

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1913.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1913.

(3) *Travaux du Laboratoire de Toxicologie* : J. Ogier, Analyse des gaz Dunod, 1885. J. Ogier : *Traité de Chimie toxicologique*, 1re édition, 1899. J. Ogier et E. Kohn-Abrest : *Traité de Chimie toxicologique*, 2e édition, 1924, G. Doin. — Mêmes auteurs : Dosage des petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air, *Ann. Hyg. Méd. Lég.*, 1907; *Ann. Chim. anal.*, 1908, Congrès de Londres, 1909. Chimie appliquée, Londres, 1909. — E. Kohn-Abrest : Etude chimique des causes d'intoxication par

L'action sur l'anhydride iodique (Ditte 1870. Hélier 1896, Nicloux *C. R.*, t. **216**, p. 746. A. Gautier, *id.*, p. 793 et 1299, Pécoul et Lévy. Goutai. etc.) a eu pendant un temps la faveur des chimistes. L'action sur le chlorure palladeux (Gruber *(Ach. Hyg.*, 1883, Ogier, *Analyse des gaz*, 1885, Fodor. Potain et Drouhain (1898), et surtout Desgrez, *Ann. chim. anal.*, 1920) a été également préconisée.

Mais ces procédés. essentiellement chimiques, ont le défaut principal de ne pas être spécifiques.

En outre. dans le cas de l'anhydride iodique, ce composé peu stable, à chaud (1). est d'une préparation des plus délicates (2). Aussi, actuellement, les chimistes s'accordent-ils pour donner la préférence aux procédés spécifiques qui utilisent la propriété dn sang de fixer l'oxyde de carbone.

Déjà Vogel (*Arch. Hyg.*. 1883) avait constaté qu'en agitant dans un flacon de l'air contenant de l'oxyde de carbone avec un peu de sang dilué, la solution sanguine fixe l'oxyde de carbone qui sera décelé au spectroscope. Mais, daus ces conditions, la sensibilité de la méthode ne dépasse pas 1/500.

En 1905 (*Arch. Phys. path.*) de Saint-Martin. par agitation mécanique très prolongée de flacons de 550 cc., contenant de l'air, et 50 cc. d'une solution à 1 0/0 de sang de chien, fixe l'oxyde de carbone, détermine au spectrophotomètre le rapport $\frac{Hco}{H_t}$ (coefficient d'intoxication oxycarbonée) et déduit la teneur en CO de l'air ainsi agité (compte tenu de la teneur en oxygène de l'atmosphère), la sensibilité atteint 1/5000.

Procédé dit « au sang ».

Dès 1906, avec J. Ogier, nous avions employé le sang au *dosage* des traces de l'oxyde de carbone dans l'air par notre procédé qui. simplifié en 1921 par Florentin et Van den Berghe (3) est utilisé aujourd'hui couramment. L'air est prélevé dans un flacon muni de robinets (capacité en général, de 2 à 4 litres), soit par aspiration

l'oxyde de carbone, *Revue Hygiène et Police sanitaire*, avril 1914. — E. Kohn-Abrest : Contrôle de la Salubrité de l'air des Ateliers (*Technique Sanitaire*, 1919. — Analyse rapide des Atmosphères suspectes (*C. R.*, 1919, p. 000). — Combustibles et oxyde de carbone (*Technique Sanitaire*, 1921). — L'oxyde de carbone, les combustibles et l'hygiène (*Chimie et Industrie*, t. **3**, mars 1922). — Contrôle de la Salubrité de l'air des Ateliers par l'examen chimique : 1re réunion pour l'hygiène du Travail, Genève, juillet 1924 (*Annales d'hygiène*, février, 1925).

(1) Nicloux, *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 746, et 1912, t. **154**.

(2) Florentin et Van den Berghe, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29-30**, n° 5, p. 318.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1921. Ces auteurs ont rendu pratique l'emploi, dans ce procédé, de l'hydrosulfite de soude commercial en y ajoutant de la soude. On constate, contrairement à mes craintes, qu'il n'en résulte aucune perte d'oxyde de carbone (par production de formiate de soude).

en faisant préalablement le vide, soit tout simplement en le remplissant d'eau et en le vidant sur place. L'échantillon est alors débarrassé d'oxygène par agitation avec l'hydrosulfite de soude en solution sodique que l'on introduit dans le flacon, puis l'azote est déplacé par de l'eau, bulle à bulle, avec une vitesse déterminée à travers un tube de Winckler muni d'un robinet à sa base et de dimensions déterminées contenant une solution aqueuse au centième de sang quelconque (porc, etc...). On prélève de temps à autre quelques gouttes de la solution sanguine que l'on examine à l'aide d'un spectroscope *ad hoc* (spectroscope de poche), après addition d'une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque. Du volume de gaz qu'il a fallu déplacer pour que la solution sanguine présente le spectre de la carboxyhémoglobine, on déduit, par une échelle numérique, la teneur en CO de l'air à examiner.

La sensibilité de ce procédé est de 1/80.000 (en volumes) il n'est applicable que lorsque les teneurs en CO sont inférieures à 1/1000, autrement après un premier essai, on diluera l'air prélevé dans de l'air pur.

Nicloux a apporté quelques modifications (emploi du sang conservé par addition de 1/10 d'alcool, addition préalable d'un peu d'hydrosulfite de soude ammoniacal, à la solution sanguine, et examen spectroscopique direct de cette dernière dans le tube de Winckler sans robinet, à partie plate servant de viseur).

C'est ainsi que se trouve résolu ce problème, jadis si compliqué, de la recherche et du dosage des petites quantités de CO dans l'air (1).

Pour le dosage des proportions plus élevées de l'ordre du 1/100 à 1/1000, et pour celui de tous les gaz combustibles, on peut utiliser notre ***grisoumètre à mercure*** (1).

Enfin, si les proportions de CO sont supérieures à 1/100, on emploie les appareils genre Orsat, on peut même appliquer les procédés gazométriques directs ordinaires.

Il n'existe malheureusement pas d'appareil satisfaisant permettant au public de déceler CO dans l'air des appartements. Les soi-disant avertisseurs ou détecteurs d'oxyde de carbone, qu'il s'agisse de « baroscopes » ou de « toximètres », sont des instruments ou très délicats, ou mal compensés des effets de la chaleur, et qui, placés au hasard des locaux, sans précautions spéciales, donnent souvent des indications surprenantes.

Un avertisseur d'oxyde de carbone convenable serait certainement le bienvenu.

Le procédé « au sang » m'a permis de déterminer l'oxyde de carbone « normal » dont Gréhant (1894) et Nicloux (1898), avaient affirmé l'existence, et d'en évaluer la proportion à 1 ou 2 p. 1000. Il suffit, à cet effet, de diluer les gaz extraits du sang dans de l'air et de doser l'oxyde de carbone dans cet air (2).

Antérieurement, déjà, de Saint-Martin avait utilisé son pro-

(1) Ce procédé a aussi été appliqué par GOUTAL, pour le dosage des petites doses de CO dans les aciers. *C. R.*, 1909.

(2) *Traité de Chimie toxicologique*, 2e édition, t. 1. p. 133.

cédé spectrophotométrique ci-dessus mentionné à cette même recherche. Depuis, Nicloux a fait de nouvelles observations au sujet de CO normal du sang (1).

Dosage de l'acide carbonique et d'autres gaz toxiques.

Le procédé le plus sensible et le plus précis pour doser simplement l'acide carbonique dans l'air, consiste à l'aspirer à travers de l'eau de baryte et à titrer CO^2 en présence d'un double indicateur (héliantine et phénophtaléine) par HNO^3 $n/4$. Un seul flacon barboteur

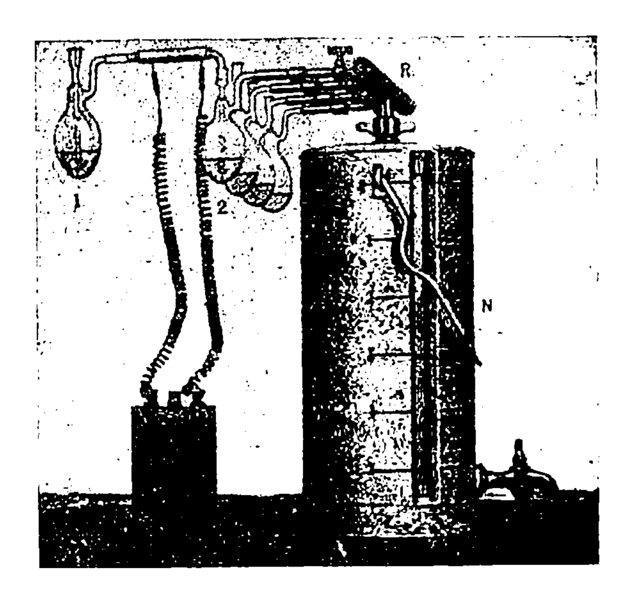


Fig. 2.

suffit pour absorber intégralement CO^2, le dosage s'effectue soit sur place (à l'aide du « seau » pour analyses rapides) soit sur un échantillon de cet air prélevé dans un flacon de 4 litres (un autre de capacité égale, mais où règne le vide, sert d'aspirateur et permet à tout instant de connaître le volume aspiré à travers le barboteur à eau de baryte intercalé).

Les autres gaz acides ou toxiques peuvent être également reconnus et dosés à l'aide du « seau » (2), dont l'emploi me rend continuellement les plus grands services (3), et permet en quelques

(1) Nicloux, *C. R.*, 1925.
(2) *Chimie et Industrie*, mars 1922, et *Traité de Chimie toxicologique*, 2e édition, t. 1, p. 154. E. Kohn-Abrest. *C. R.*, 1919, t, p. .
(3) L'examen de la figure (*fig.* 2) fait comprendre le fonctionnement de l'appareil : un des flacons n° 2 à baryte est relié à un tube contenant de l'anhydride iodique, porté électriquement à 120-130° ; un autre flacon n° 1 à baryte, identique au premier, se trouve en avant de ce tube L'air aspiré se débarrasse de CO^2 dans le flacon n° 1 ; s'il contient de

instants, avant tout dosage, par la simple appréciation du trouble de la baryte, de se rendre compte de la pollution de l'air (1). Henri Ramel, mon dévoué collaborateur. a construit une boîte portative pour loger tout ce qui est nécessaire à l'exploration des atmosphères suspectes.

Ces procédés ont été appliqués également à l'analyse des produits de combustion les plus variés : charbons, gaz, tabac (Marcelet), etc... et ils ont montré combien la production de l'oxyde de carbone se trouvait encore appréciable dans beaucoup de circonstances banales. Citons, notamment, les recherches de A. Kling et de Florentin sur l'oxyde de carbone des becs à incandescence (2). Citons aussi, d'autre part, les déversements d'oxyde de carbone des foyers, des poêles à combustion lente, des moteurs à explosion, etc... (3), dont les déterminations m'ont conduit à la notion de l'*Indice de toxicité*, rapport entre CO et CO^2 produits lors de la combustion $\left(I_t = \frac{CO}{CO^2}\right)$ et qui permet de classer, d'après sa valeur hygiénique. tout système utilisant un combustible carboné quelconque (4) sans qu'il y ait lieu de se préoccuper du point de prélèvement des gaz.

On conçoit, je le rappelle. combien entre autres applications, la détermination de l'indice I_t des automobiles présente d'intérêt, tant au point de vue de l'hygiène qu'à celui de l'économie, puisque tout déversement d'oxyde de carbone, nuisible à la santé. signifie également perte thermique, soit finalement perte d'essence.

Si l'on désigne par E le coefficient d'utilisation de l'essence, c'est-à-dire le rapport entre l'essence consommée et celle qui est réellement utilisée. le calcul donne entre I_t et E la relation :

$$E = 1 - \frac{Q_p - I\left(\frac{4,24 - 1,165\,I_t}{0,539 + 0,535\,I_t}\right)}{Q_t}$$

où l'on pose, par litre d'essence brûlée :

Q_t = pouvoir calorifique total ;
P = teneur en carbone ;
Q_p chaleur de combustion théorique de P $\left(Q_p = \frac{94,3}{12} \times P\right)$
I_t = indice de toxicité (la variable).

l'oxyde de carbone, ce dernier s'oxyde au contact de l'O^5 et forme CO^2, qui sera révélé par l'apparition d'un trouble dans le 2e flacon où on pourra le doser. (Sensibilité 1/5000.)

(1) Voir pour la bibliographie de cette question de CO^2, *Traité de Chimie toxicologique*, 2e édition, t. 1, p. 197-224.

(2) *Chimie et Industrie*, 1922 ; *C. R.*, 1922 ; t. 159. *Ann. Hygiène*, février 1925.

(3) Rappelons les anciennes recherches de GRÉHANT, 1890-1894 ; de SAINT-MARTIN, 1893 (Recherches sur les produits de la respiration) ; d'OGIER, 1884-1893 ; de KOHN-ABREST (*loc. cit.*), 1914-1924 ; MARCY, *Ann. des Services d'Hygiène de la Seine*, 1921.

(4) *C. R.*. 1922 ; *C. R.*, 1924 ; *Tech. San. et Munic.*, 1924, t. 174, p. 1451.

Pour une essence de type courant ($d_{15} = 0,727$) la « perte » d'essence se déduit du tracé suivant :

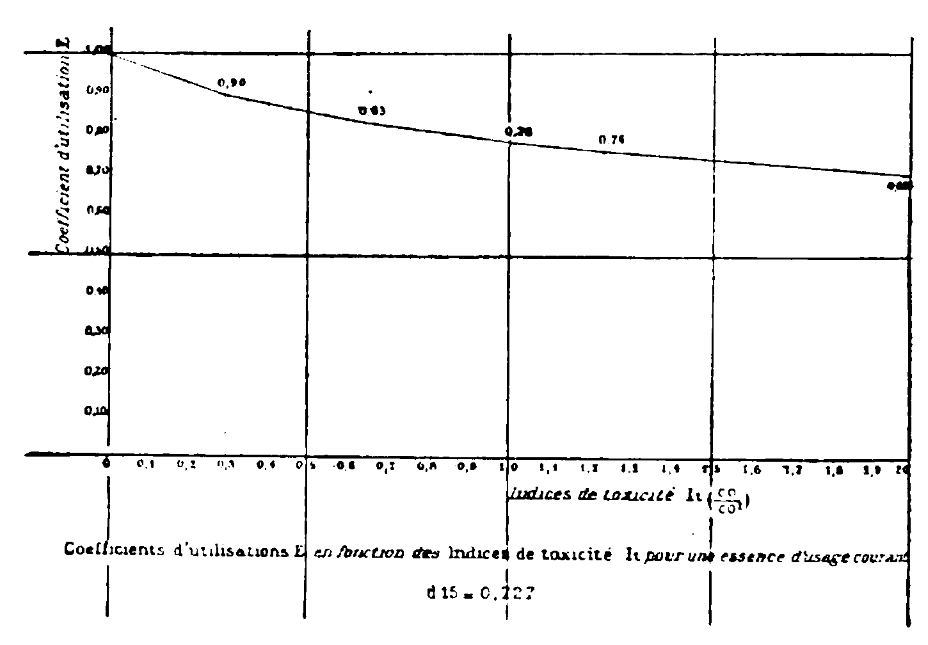


Fig. 3.

J'ai fait plusieurs séries d'expériences sur des voitures différentes. et de manière à représenter, par l'analyse complète des gaz d'échappement le travail moyen d'une automobile parcouraut les rues encombrées d'une grande ville. Les prélèvements de gaz ont été effectués à l'aide d'un tube en cuivre, solidement attaché, dont l'extrémité inférieure pénètre de $0^m,30$ dans le tube d'échappement, et communique avec les flacons ou ampoules vides d'air et de gaz installés dans la voiture en marche et servant aux prélèvements.

Les conditions de prélèvement, les indices de toxicité I_t et les coefficients d'utilisation de l'essence sont portés dans le tableau suivant :

Ces expériences établissent que l'indice de toxicité des moteurs à essence est une des caractéristiques du moteur qui devrait (déterminé avec une essence de type courant) figurer parmi les autres caractéristiques. Il paraît dépendre surtout du degré de perfectionnement du carburateur et non principalement d'autres facteurs, comme conditions atmosphériques, vitesse, etc.... sauf lorsque le moteur tourne à l'arrêt au ralenti, *l'indice variant alors du simple au double.* — Dans la plupart des types d'automobiles actuels, l'indice est d'environ 1 (c'est-à-dire que le volume d'oxyde de carbone dégagé est égal à celui de l'acide carbonique), l'utilisation moyenne correspondante de l'essence, de 78 0/0. Mais il existe des automobiles dont l'indice est négligeable, et démontrant. par conséquent, que la suppression de l'oxyde de carbone dans les gaz d'échappement est pratiquement possible. suppression dési-

rable, à la fois en ce qui concerne l'hygiène et la bonne utilisation de l'essence. En attendant, il convient de réduire au minimum le fonctionnement au ralenti des moteurs débrayés dans les espaces peu ventilés et de veiller à la salubrité des garages.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	Moyennes
Torpédo 17 C.V. :								
$I_t = \left(\frac{CO}{CO^2}\right)$.......	1,13	**1,82**	0,74	1,00	»	0,67	»	1,04
E = coeffic^t d'utilisation de l'essence........	0,76	0,70	0,82	0,78	»	0,82	»	0,78
Limousine 17 C.V. :								
I_t.................	0,65	**1,30**	0,60	0,08	0,74	0,59	»	0,64
E.................	0,83	0,75	0,84	0,96	0,82	0,84	»	0,83
Coupé de ville 10 C.V. :								
I_t.................	»	2,00	1,08	»	1,20	1,00	»	1,25
E.................	»	0,68	0,77	»	0,76	0,78	»	0,75
Voiturette 6 C.V. :								
I_t.................	0,10	**1,28**	0,21	0,00	0,03	0,15	»	0,29
E.................	0,96	**0,77**	0,93	1,00	0,98	0,95	»	0,90
Torpedo 17 C.V. :								
I_t.................	1,095	2,0	1,24	»	0,92	1,24	0,90	1,23
E.................	0,76	0,68	0,75	»	0,79	0,75	0,79	0,76
Voiture genre *omnibus* 35 C.V. :								
I_t.................	»	0,22	»	0,075	»	»	»	0,14
E.................	»	0,92	»	0,97	»	»	»	0,94

I, moteur débrayé tournant en pleine vitesse. — II, moteur à l'arrêt au ralenti. — III. Démarrage en première vitesse avec le « coup d'huile » (fumée). — IV, 20 kilomètres à l'heure. — V, 40 kilomètres à l'heure. — VI, 60 kilomètres à l'heure. — VII, 100 kilomètres à l'heure.

* * *

Recherches des poisons volatils.

L'échantillon A des viscères (voir p. 777) mélangé d'eau et d'acide tartrique, est introduit dans le ballon d'un appareil distillatoire dont le réfrigérant est placé à l'obscurité (l'appareil classique de Mitscherlitsch est remplacé par le dispositif construit par H. Ramel (chauffage au bain de chlorure de calcium). (Voir *Traité de Chimie toxicologique*, t. I, p. 289.)

Dans le produit de la distillation dont le volume atteint 500 à 700 cc., la recherche des poisons volatils (P,HCy, chloroforme, phénol, formol, essences toxiques, alcool) est effectuée par les procédés connus de l'analyse chimique (suites de rectifications, concentrations, etc...). La putréfaction gêne un certain nombre de ces recherches, par suite du dégagement intense d'hydrogène sulfuré qui se condense dans le liquide recueilli à l'extrémité du réfrigérant. Cette action devient particulièrement gênante lorsqu'il s'agit de la recherche la plus importante en toxicologie pratique : celle de l'acide cyanhydrique. Parfois aussi, malgré l'acidulation des organes avec l'acide tartrique, le produit distillé présente une réaction *alcaline*, due à la formation paradoxale de carbonate d'ammoniaque, ou aux ammonides qui passent à la distillation avant d'avoir été fixés par l'acide tartrique. L'hydrogène sulfuré peut être éliminé par addition d'un excès de perchlorure de fer lors de l'essai de la réaction du bleu de Prusse. Mais lorsqu'il y a lieu de rechercher l'acide cyanhydrique dans les viscères putréfiés, il vaut mieux traiter les produits de la distillation par du nitrate d'argent, épuiser le précipité par l'acide chlorhydrique étendu qui sépare dans ces conditions HCy (1). On pourra alors le doser par l'iode. Lorsque les organes ne sont pas putréfiés, le dosage de HCy ne fait pas de difficultés par l'iode, suivant Fodor et Gelis, ou à l'état de cyanure d'argent (par pesée ou, enfin, d'après le procédé de Denigès) (2).

Tous les chimistes savent avec quelle rapidité l'acide cyanhydrique disparaît des organes, soit par altération, soit par volatilisation. A la température ordinaire, on n'en retrouve plus trace généralement après un mois sous l'influence de la putréfaction. Même au « grand froid » (—10°), on constate qu'en 24 heures, sans aucune putréfaction, une partie notable d'HCy a disparu (3). (Kohn-Abrest et Bouligaud).

Il est donc indispensable d'effectuer aussitôt que possible les recherches de l'acide cyanhydrique dont, au cours des expertises, on ne retrouve que des quantités hors de proportion avec celles qui ont été absorbées. Le sang, fait curieux pour un poison aussi foudroyant en contient rarement, l'urine jamais (3).

Mais, Chelle a découvert en 1920 un fait très intéressant : au cours de la putréfaction, l'acide cyanhydrique peut donner, dans les matières putrides au contact des sulfures alcalins, du sulfocyanure. Ce dernier est stable et se retrouvera même dans les organes très putréfiés.

L'expert doit donc rechercher l'acide cyanhydrique « libre », puis l'acide cyanhydrique « dissimulé », c'est-à-dire combiné à l'état de sulfocyanure. A cet effet, m'inspirant des données très précises de Chelle, j'effectue, dans la marche générale de l'expertise, la recherche des sulfocyanures de la manière suivante :

(1) Kohn-Abrest, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 903.
(2) Denigès, *Chimie Analytique*, 1908.
(3) *Traité de chimie toxicologique*, 2ᵉ éd., t. 1, p. 347 (doses et répartition de HCy).

50 grammes de l'échantillon B (voir p. 777) sont soumis à la distillation en présence d'eau et d'acide phosphorique; on recueille ainsi l'*acide cyanhydrique libre;* le résidu dans le ballon, est traité par une solution chaude saturée d'acide picrique. Après refroidissement et repos prolongé, on filtre et on ajoute au liquide filtré un peu de chromate de potassium et d'acide sulfurique. Sous l'influence de ce mélange oxydant, les nouvelles traces de sulfocyanure régénèrent l'acide cyanhydrique (« l'acide dissimulé »). La recherche de ce dernier est alors effectuée par son déplacement à froid pendant plusieurs heures au moyen d'un rapide courant d'air purgé d'acide carbonique et sa fixation dans un peu de solution de potasse. Chelle indique une manière sensible au millionième pour caractériser, par la réaction du bleu de Prusse, l'acide cyanhydrique dans la liqueur.

On effectue donc toujours dans les expertises cette recherche de l'acide cyanhydrique qui met en œuvre le dispositif assez compliqué (1) de l'auteur. Toutefois, on peut le simplifier en recueillant HCy « dissimulé » par distillation dans le vide.

J'ai pu vérifier, d'accord avec Chelle, qu'il se produisait parfois des sulfocyanures au cours de la putréfaction, mais j'ai constaté aussi qu'une grande partie de HCy disparaissait sans en donner, et que, par contre, fait troublant, chez les sujets morts empoisonnés par un composé cyanhydrique, on voit apparaître de l'acide cyanhydrique « dissimulé » dans des organes où il n'y avait aucune trace quelconque d'acide cyanhydrique libre initialement (2).

Il convient donc de se montrer un peu réservé au cas où l'on ne décélerait que des traces extrêmement faibles d'acide cyanhydrique dissimulé. Néanmoins, cette recherche est très utile et représente un progrès sérieux puisqu'elle permet de retrouver un dérivé cyanhydrique dans des organes en pleine putréfaction.

Cette dernière, ainsi qu'Ogier et moi l'avons vérifié, contrairement à l'opinion d'Orfila, n'engendre pas d'acide cyanhydrique. Il n'y a pas lieu de tenir compte non plus, pour nous, des sulfocyanures normaux de la salive.

* * *

Parmi les nombreuses questions chimiques posées par l'empoisonnement cyanhydrique et que je ne saurais traiter toutes ici, celle de l'introduction accidentelle dans l'organisme par les végétaux cyanogénétiques, notamment par des légumineuses, a pris, depuis une vingtaine d'années, une réelle importance; à l'heure actuelle, les hygiénistes bien informés ont pu écarter ce danger pour le consommateur européen. Depuis les travaux de Robiquet et Boutron-Chalard (*Ann. Chim. phys.*, 1830), sur la synaptase (émulsine) des amandes amères; la cyanogénèse, c'est-à-dire la for-

(1) Voir ce dispositif Chelle, *C. R.*, 1920, et avec sa modification *Traité de chimie toxicologique*, t. 1, p. 358.

(2) *Idem.*, p. 353. Voir tout récemment (*Journ. Pharm. et de Chimie*) les expériences de Chauveau et Mendoza.

mation d'acide cyanhydrique par l'hydrolyse diastasique de glucosides dans les végétaux, a fait l'objet d'innombrables recherches; citons notamment : Jorissen, qui découvrit avec Hair (1) la *linamarine* du lin, donnant par dédoublement du glucose, de l'acide cyanhydrique et de la diméthylcétone. La linamarine fut identifiée en 1906 par Dunstan et Henry, avec la phaséolunatine des haricots de Java et autres graines de phaseolus lunatus que ces mêmes auteurs avaient isolés les premiers en 1903 (2). Moi-même en faisant l'étude toxicologique de ces graines, notamment du haricot de Java, à la suite de la première tentative qui fut faite d'approvisionner la France de ces redoutables denrées (3), j'isolai en 1906 (4), à mon tour, le glucoside cyanogénétique, la « phaséolunatine » et le principe diastasique que je nommai, à cause de son action saponifiante « la phaséosaponine ». J'obtins, en réalité, après quelques tâtonnements et difficultés, non pas une phaséolunatine, ($C^{10}H^{17}O^{6}N$) de Dunstan et Henry) mais par cristallisations fractionnées dans l'éther acétique, une dizaine de grammes de deux corps A et B, bien *cristallisés* et *blancs*, dont les formules respectives sont A : $C^{10}H^{19}NO^{6}$, et B : $C^{9}H^{26}NO^{9}$; ces corps, d'après leurs poids moléculaires déterminés par cryoscopie, sont eux-mêmes des mélanges de composés cyanogénétiques voisins les uns des autres comme formule et comme propriétés donnant, par dédoublement, glucose, HCy et, à défaut d'acétone, de petites quantités d'alcool. (La question mériterait d'être reprise).

Ces recherches m'ont montré enfin, que les glucosides du manioc paraissent identiques à la phaséolunatine et par suite à la linamarine. Des décrets ministériels en 1906, en 1912, ont édicté des réglementations ou des interdictions selon la richesse des graines en glucoside cyanogénétique. La question prit une grande importance au point de vue de l'hygiène alimentaire et elle a suscité de nombreux travaux. A l'heure actuelle, nous sommes parfaitement renseignés sur ces graines cyanogénétiques et leur toxicité, et en 1920 la Société des Chimistes experts de France adoptait sur ma proposition la conclusion suivante (5) :

« Sont interdits pour l'alimentation, en général, les graines, les racines, les tourteaux, les produits farineux cyanogénétiques pouvant libérer plus de 0,01 0/0 d'acide prussique. Toutefois, lorsqu'il s'agit de denrées uniquement destinées à l'alimentation des animaux comme les tourteaux de lin, la tolérance sera de 0,02 0/0. »

* * *

Parmi les autres poisons volatils, le chloroforme présente spécia-

(1) *C. R. Ac. Sc. Belgique*, 1891.

(2) *Proc. Royal Soc.*, 1903, t. 122, p. 285. Voir pour la bibliographie de cette importante question : *Traité de chimie toxicologique*, 2e éd., t. 1, p. 320.

(3) *Traité Chim. Tox.*, t. 1, p. 316 à 325., *idem* pour les procédés de dosage de HCy; GUIGNARD, *C. R.*, 1906, 5 mars; *Revue de viticulture*, 1906, etc.

(4) *C. R.*, 1906, 5 mars et 16 juillet.

(5) E. KOHN-ABREST, *Ann. fals.*, 1920.

lement de l'intérêt en toxicologie, en raison des attentats qu'il pourrait faciliter. M. Nicloux a donné en 1906, un excellent procédé pour la recherche du chloroforme dans le sang, les organes ou dans l'air. Il vient de le rendre tout récemment particulièrement sensible (les organes sont soumis à la distillation, le produit est recueilli dans de l'éthylate de sodium, après saponification du chloroforme, on dose le chlorure de sodium formé). Mais, à côté du chloroforme, les autres dérivés chlorés des carbures d'hydrogène, notamment le *tétrachloréthane symétrique* sont susceptibles d'être employés industriellement comme dissolvants des corps gras, du caoutchouc, de l'acétate de cellulose, dans la fabrication des perles artificielles et des vernis pour isoler les fils électriques, etc...

Ces composés (même le tétrachlorure de carbone) sont plus ou moins toxiques; le tétrachloréthane l'est tout particulièrement. Sa recherche toxicologique s'impose donc dans certaines circonstances.

La recherche du chloroforme et des dérivés chlorés analogues s'effectue sur une portion du liquide séparé par distillation des organes. La prise d'essai est soumise aux différentes réactions de ces dérivés (le chloroforme réduit la liqueur de Fehling, colore en bleu, à froid et en solution dans l'eau en présence de B naphtol, un fragment de potasse (réaction extrêmement sensible) (1), forme de la phénylcarbylamine, en présence de potasse alcoolique et d'eau d'aniline. Le tétrachloréthane ne donne aucune de ces réactions, mais il est saponifié comme le chloroforme par la potasse alcoolique, etc...

Enfin, en faisant barboter un courant d'air purifié dans une solution ou une émulsion de ces dérivés chlorés et l'entraînant à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge (ainsi que le proposèrent Lallemand, Perrin et Duroy, dès 1860), on forme du gaz chlorhydrique qui est mis en évidence dans un tube de Liebig avec du nitrate d'argent à la suite de l'appareil.

On peut également réserver pour cette recherche 50 grammes de l'échantillon B (voir p. 777) additionnés d'eau et d'acide tartrique et introduits ainsi dans le ballon de l'appareil à entraînement.

La toxicité d'un grand nombre de dissolvants : benzine, sulfure de carbone, dérivés chlorés du carbone (2) est aujourd'hui hors de doute et les accidents qu'ils produisent ne tarderont point, espérons-le, à être classés parmi les maladies professionnelles (3).

* * *

La recherche des poisons d'origine minérale.

Nous abordons une des parties les plus fouillées de la chimie toxicologique.

Avant 1880, on se contentait d'épuiser par l'eau bouillante ou

(1) Modification de la réaction de Lustgarden *Traité chim. Tox.*, 2ᵉ éd., t. 1, p. 379.

(2) LEHMANN, *Arch. f. Hyg.*, 1911-1913.

(3) E. KOHN-ABREST, *Ann. de Médecine légale*, 1922, Rapports Lab. de toxicologie, 1916-1924; *Chim. et Industrie* 1924; *Traité Chimie toxicologique*, 2ᵉ éd., t. 1, p. 382-390; P. BRUNET, thèse méd., Paris 1924.

l'alcool les matières afin d'en extraire les substances toxiques ; ce procédé était généralement illusoire et la nécessité de détruire la matière organique n'allait pas tarder à s'imposer.

Il n'est point un chimiste amené à effectuer des recherches biologique ou toxicologique qui n'ait cherché un procédé de destruction (1) susceptible de donner toute satisfaction.

Lorsqu'il s'agit seulement de déceler l'arsenic, le problème peut être considéré comme résolu, mais il faut bien l'avouer, malgré de grands progrès réalisés, la destruction parfaite et rapide de la matière organique, en forte quantité, sans aucune perte de substances minérales (métaux ou métalloïdes), etc... n'est pas encore réalisée. pratiquement tout au moins. Sans doute G. Bertrand (2), au cours de ses belles recherches sur l'arsenic normal, a-t-il effectué au moyen de la bombe calorimétrique dans l'oxygène sous pression une destruction parfaite au point de vue toxicologique de la matière organique, mais ce ne fut qu'au prix de sérieuses difficultés et d'une manipulation extrêmement délicate.

La destruction par calcination dans des tubes de quartz avec condensation des produits volatils a été tentée également (3) sans résultats encourageants.

Verryken (4), 1872, avait proposé une méthode de destruction basée aussi sur la combustion et qui consiste à brûler les matières dans un courant d'oxygène dans des conditions qui permettent de recueillir les substances entraînées ; malheureusement ce procédé délicat, mais excellent, n'est applicable qu'à de petites quantités de matière. On place la substance desséchée (5 à 10 grammes) dans un tube, en verre peu fusible ou, si possible, en quartz, l'oxygène est amené par trois tubes de verre s'enfonçant à des longueurs différentes pour distribuer le gaz plus également ; les produits de la combustion sont entraînés à travers un laveur à boule où se trouve de l'eau. On rince avec de l'acide nitrique chaud le tube à combustion et le tube abducteur, etc...

Breteau et Leroux (5) ont proposé un dispositif analogue pour l'analyse organique, une spirale de platine incandescente enflamme le mélange du produit volatilisé et d'oxygène. Quant à la combustion à l'air libre facilitée par incorporation de substances poreuses diverses : chaux sodée, silice, mousse de platine, d'argent ou de nitrates alcalins de magnésie, etc., (Monthule, Geneuil, A. Gautier et Clausmann, Kohn-Abrest), et elle ne peut être employée que dans des cas limités. On ne saurait la recommander comme méthode générale puisque entre autres substances toxiques, le mercure leur échappe.

A défaut de destruction par calcination, les chimistes ont essayé de « brûler » la matière organique par des oxydants liquides à des températures suffisamment basses.

(1) Bibliographie : *Traité chim. Tox.*, 2e éd. et SAFA, Thèse, Nancy, 1926
(2) *Ann. Phys. Chim.*, 1904. *Traité chim. Tox.*, 2e éd., t. 1, p. 408
(3) Par MOUNEYRAT et par KOHN-ABREST.
(4) *Journal de pharmacie d'Anvers.*
(5) *Bull. Soc. chim.* (4), 1911, t. 3, no 15.

Les moyens les plus variés ont été préconisés. Voici à titre de curiosité, par ordre chronologique, les principaux.

L'*acide sulfurique*, premier moyen de destruction, fut proposé en 1841, par Flandin et Danger, — le chlore ($KClO^3$ et HCl) par Fresenius et Babo en 1844, et Abreu en 1849, — le chlore gazeux par Wœhler en 1847, l'*acide nitrique* et l'*acide sulfurique* en 1848, par Filhol. — L'eau régale par Malaguti et Sarzeau 1851, procédé modifié par Bechamp 1861, — Millon, en 1864, a perfectionné notablement le procédé de destruction par voie nitrosulfurique. — Le chlorure de sodium et l'acide sulfurique *en vase clos* par Schneider et Fyge 1858, Liebig et Ludwig 1857, — Sonnenshein 1867, Kayser 1875 (ces trois derniers auteurs distillent après destruction les produits en présence d'acide chlorhydrique), enfin Fischer 1881, remplace lors de la distillation, HCl par $FeCl^3$.

A. Gautier, dès 1872, reprenant les données de Filhol et de Millon, établit le procédé classique de destruction par action combinée de l'acide sulfurique et nitrique, et le perfectionne en 1899, G. Bertrand en 1902 (1) et A. Gautier de nouveau en 1903.

Pouchet en 1881, préconise le mélange d'acide nitrique et de bisulfate de potasse et aboutit ainsi, le premier, après d'assez longues et pénibles opérations, à la destruction complète de la matière organique.

Le mélange d'acide chlorhydrique et nitrique avec un sel de manganèse comme activant, est proposé par Villiers en 1896.

En 1890, J. Ogier reprend le procédé de Fresenius et Babo et établit la méthode, aujourd'hui classique, de destruction à froid par le chlorate de potasse et le gaz chlorhydrique.

Bruylants, 1902, reprenant à son tour la méthode d'Ogier substitue au chlorate en cristaux, le chlorate en comprimés. Nous-même (1923) ajoutons le chlorate en solution afin d'obtenir une destruction plus régulière et rapide.

Au commencement du siècle présent, deux méthodes donc s'imposaient surtout à l'attention des chimistes : la destruction par le chlore ou les gaz chlorés, et la destruction par la voie nitrosulfurique. Ni l'une ni l'autre, vers 1902, ne représentaient une véritable *destruction* de la matière organique ; par le chlore, on obtenait surtout une désagrégation efficace; par les acides nitrique et sulfurique, on aboutissait plus souvent à un charbon friable que l'on épuisait par de l'eau acidulée. Aussi les efforts des expérimentateurs, depuis une vingtaine d'années, s'attachaient-ils à obtenir une destruction complète et facile.

Denigès, en 1901 et 1903, dans ce but, a perfectionné la méthode nitrosulfurique, séparé les matières grasses après la première attaque par l'acide nitrique et poussé sous cette réserve la destruction jusqu'à son dernier terme. Ainsi que l'avait fait Villiers, il ajoute un sel de manganèse comme catalyseur: mais cette dernière addition n'est pas indispensable.

Meillère, 1908, conseille d'attaquer les matières dans un ballon en présence d'un sel de manganèse comme catalyseur.

(1) *Ann. Phys. Chim.* (4), 1902, t. 29.

Kerbosch, en 1909, réduit la matière organique en pulpe très fine avant de faire agir le mélange nitrosulfurique.

Breton, en 1911, s'inspirant du procédé de Millon, attaque les matières dans un ballon de quartz ou de verre d'Iéna, par un très large excès d'acide sulfurique et fait agir, à chaud, un courant de vapeurs nitreuses (produit par SO^2 sur HNO^3) avec emploi facultatif d'un catalyseur. Cette opération rappelant en grand la méthode de Kjedahl, permettrait de détruire en 4 heures intégralement 300 gr. d'organes. Elle présente l'inconvénient toutefois d'exiger une trop grande masse d'acide sulfurique. D'autre part, l'emploi d'un catalyseur minéral, dans certaines recherches générales, n'est guère indiqué.

Billeter (*Helv. chim. Acta*, 1918) et Billeter et Marburg (*id.* 1919-1923), en vue de la recherche de l'arsenic normal ont combiné la destruction par voie nitrosulfurique avec la distillation du résidu (neutralisé par Na^2CO^3) en présence d'un mélange d'acide sulfurique et de chlorure de sodium.

Ces différents procédés de destruction présentent divers inconvénients : les uns n'aboutissent pas à la destruction intégrale ; d'autres mettent en œuvre des quantités trop considérables de réactifs ; enfin, d'autres encore sont la cause de dégagements de vapeurs irrespirables dans les laboratoires. Le procédé de Denigès, qui est certainement l'un des meilleurs, n'échappe pas à ce dernier inconvénient. D'autre part si, sauf les graisses, la destruction intégrale de la matière viscérale est assez généralement obtenue par ce procédé, au bout de trois heures, certains composés organiques, tels les cacodylates, ne sont pas toujours détruits (1).

M. Safa el Kateb (1924) a cherché au laboratoire de toxicologie à perfectionner encore la méthode nitrosulfurique de manière à éviter tous les inconvénients précités ; il est en effet parvenu, sans perte d'arsenic et avec récupération possible du mercure et des composés volatilisables (Br, I, etc.), à détruire intégralement la matière organique, mais seulement jusqu'à concurrence de 100 gr. (2).

Enfin pour terminer cette revue des procédés de destruction, je citerai le procédé de Duret (3) par le persulfate d'ammoniaque dilué en milieu acide et porté à l'ébullition. Celui de Lehmann pour la destruction des composés organiques de l'arsenic par le permanganate en milieu sulfurique, celui très voisin de Fagher, le procédé de Kohn-Abrest, etc. (4).

Compte tenu de toutes ces données dans la marche générale de l'expertise, je me suis arrêté à la méthode suivante :

(1) *C. R.*, t. 167, p. 129.

(2) Voir Safa el Kateb, *Travaux du Laboratoire de Toxicologie*; *C. R.*, à paraître, et *Thèse*, Nancy 1924.

(3) *Pharm. Zeit.*, 1912.

(4) *C. R.*, 1920, et *Traité Chim. Toxicol.*, t. 1, p. 450. Ce procédé est applicable au dosage de l'arsenic dans les molécules organiques (surtout incinération en creuset fermé, de la matière intimement mélangée avec de la magnésie et du nitrate de magnésie dissous). Bouillet, 1922, *Journ. Pharm. Chim.*, l'a employé avec succès au dosage de l'arsenic dans les arséniates de strychnine.

La matière de l'échantillon A (voir p. 777) débarrassée des poisons volatils et restée dans le ballon de l'appareil distillatoire, est soumise à la destruction par le procédé d'Ogier ($KClO^3$ et gaz chlorhydrique). A cet effet, le produit est délayé dans une solution aqueuse et tiède de chlorate de potassium (10 0/0 de chlorate 0/0 de poids initial de matière à détruire) (1) et soumis à l'action du gaz chlorhydrique. L'opération est effectuée à froid dans un ballon spécial les produits chlorés en excès sont condensés dans une éprouvette contenant de l'eau et placée à la suite de l'appareil. Le liquide résultant de la destruction est séparé par filtrage, traité par SO^2 qui élimine l'excès du chlore et réduit éventuellement les composés arséniques en composés arsénieux. L'excès de SO^2 est éliminé par ébullition rapide, le liquide traité par H^2S, etc. (2).

Mais le procédé d'Ogier peut laisser échapper certaines substances toxiques : petites quantités de plomb, l'argent, le baryum : aussi complétons-nous la recherche des poisons métalliques en soumettant 50 ou si possible 100 gr. de l'échantillon moyen B à la destruction par le procédé Denigès (légèrement modifié par nous) ou par incinération au rouge sombre en présence de magnésie et de nitrate de magnésie, et l'on effectue sur le produit de la destruction, la recherche des substances toxiques qui auraient pu échapper aux opérations précédentes.

L'arsenic et le mercure.

Aujourd'hui l'existence de l'arsenic normal établie par les travaux d'Armand Gautier, de G. Bertrand et plus récemment de Billeter et Marburg, n'est plus contestée. Les controverses qui mirent aux prises les chimistes du XIXe siècle, excessives parfois, ont au moins servi à perfectionner les procédés de recherche de l'arsenic. C'est ainsi que G. Bertrand décèle le 1/2000e de milligramme, et Billeter et Marburg le 1/100000e.

Toutefois, l'arsenic normal de l'homme n'intervient guère en ligne de compte en toxicologie. Ce qui s'en trouverait dans le « fauteuil du Président » n'a rien qui puisse nous préoccuper. Dans les appareils de Marsh à sensibilité moyenne (1/50e de milligramme) dont intentionnellement nous faisons usage, l'arsenic normal de 800 grammes de viscères (environ 1/40e de milligramme) passe pour ainsi dire inaperçu.

Mais à certaines époques, par suite d'une augmentation des impuretés arsenicales des produits chimiques et autres, il s'introduit dans l'organisme humain des quantités pseudo normales d'arsenic plus élevées. C'est ainsi que pendant les années 1917 à 1920, où la pureté de toutes sortes de produits chimiques dont beaucoup servent dans les industries de l'alimentation, laissait fort à désirer (3), nous retrouvions jusqu'à 1 milligramme d'arsenic pseudonormal pour la totalité des organes humains.

(1) On emploie pour dissoudre le chlorate le liquide même qui restait dans l'appareil rectificateur.

(2) *Traité Chim. Toxic.*, t. 1.

(3) KOHN-ABREST et BOULIGAUD. Contrôle de la teneur en impuretés

Dès 1911, on s'est préoccupé du sort des dérivés arséno-benzoliques dans l'organisme. A la suite de l'emploi de plus en plus répandu des « arsenicaux » en médecine, le chimiste toxicologiste plus particulièrement, n'était-il point exposé, après avoir trouvé de l'arsenic, de conclure à l'intoxication, alors qu'il s'agissait simplement d'une administration médicamenteuse et non toxique. Autrement dit, l'arsenic « médicamenteux » (606, 914, etc.) pouvait-il, étant donnés les progrès de la chimio-thérapie, être pris pour l'arsenic « vénéneux ». Redoutable problème qui se posait d'une façon autrement troublante que jadis et pour la solution duquel un chapitre nouveau s'ouvrait à la chimie toxicologique.

En réalité, le problème est fort compliqué, car s'il nous est permis de caractériser dans les organes un dix-millionième d'arsenic, nous ne pouvons guère identifier le composé arsenical absorbé lui-même. Il en est d'ailleurs, de même de la plupart des substances toxiques d'origine minérale, entre autres du cyanure de mercure dont généralement la dissociation dans l'organisme est très rapide (Fabre).

En ce qui concerne les dérivés arsenicaux, malgré des recherches systématiques sur l'élimination de différents composés arsenicaux entreprises au Laboratoire de Toxicologie (1) nous n'avons pu, sauf dans quelques cas particuliers, caractériser dans les organes que l'arsenic.

Aussi, à défaut d'autres données, le dosage de l'arsenic et sa répartition prennent-ils une très grande signification. Les travaux de Simonot, Mouneyrat, de Beurmann, Tanon, Martin, Tendron, Eury, Barthe, Jeanselme, Bongrand, Cousin, Danisez, Hudelo, Balzer, Millian, Chevallier, Querat, Kohn Abrest, Sicard et Paraf, Pomaret, Buernacheff, Fischer, Hoppe, Bressanin, Panella, etc. ont établi la vitesse de l'élimination des dérivés arsenicaux organiques et apporté des données précises au sujet de leur localisation. Moi-même, en me plaçant plus spécialement au point de vue de la toxicologie pratique, par des recherches entreprises de 1911 à 1922 (et dont les dernières avec MM. les Drs Sicard et Paraf) ai abouti aux conclusions toxicologiques suivantes (2) :

Au point de vue clinique : 1° l'élimination des « novarsénobenzols » donnés en injection intra-veineuse paraît très rapide et autant que les autres arsénobenzols. Elle est ralenti de moitié lorsqu'il s'agit d'injections sous-cutanées :

2° Les organes où l'on a retrouvé l'arsenic dans les cas susvisés sont, par ordre de teneur croissante, poumons, intestins, rate, rein, foie, — le cerveau en contient très peu 0^gr,0002 après injection intraveineuse (3), mais un peu plus (0^gr,0002 ou 0^gr,00075 après injection sous-cutanée).

arsenicales des produits chimiques 1917-1920. *Traité Chim. Toxicol.*, 2e édit., t. 1, p. 607.

(1) *Traité Chim. Toxicol.*, t. 1, p. 613. Voir aussi CONIVER, *Travaux du Laboratoire de Toxicologie* et *Thèse* Nancy, 1922.

(2) *Traité Chim. Toxicol.*, t. 1, p. 598-599.

(3) Au siècle dernier, les toxicologistes étaient loin d'être d'accord en ce qui concerne la répartition, voire la localisation de l'arsenic. D'après

La présence dans l'encéphale de doses d'arsenic atteignant plusieurs milligrammes, prend une signification pathologique et constitue un indice de l'intoxication.

Au point de vue de l'expertise toxicologique. — « 1° Il n'y a pas lieu de tenir compte de la présence de très petites quantités d'arsenic, environ 1 milligramme, pour la totalité réunie des viscères humains;

2° Lorsque les doses trouvées sont comprises entre 1 et 3 milligrammes, elles ne présentent guère d'autre intérêt que d'être l'indice d'un traitement thérapeutique arsenical. On les trouve généralement réparties dans le foie, les reins, l'intestin, sans ordre de priorité immuable;

3° Même la présence dans les viscères de 3 à 7 milligrammes d'arsenic (à moins que le cerveau en contienne la majeure partie) n'est pas en désaccord avec l'hypothèse d'un traitement novarséno-

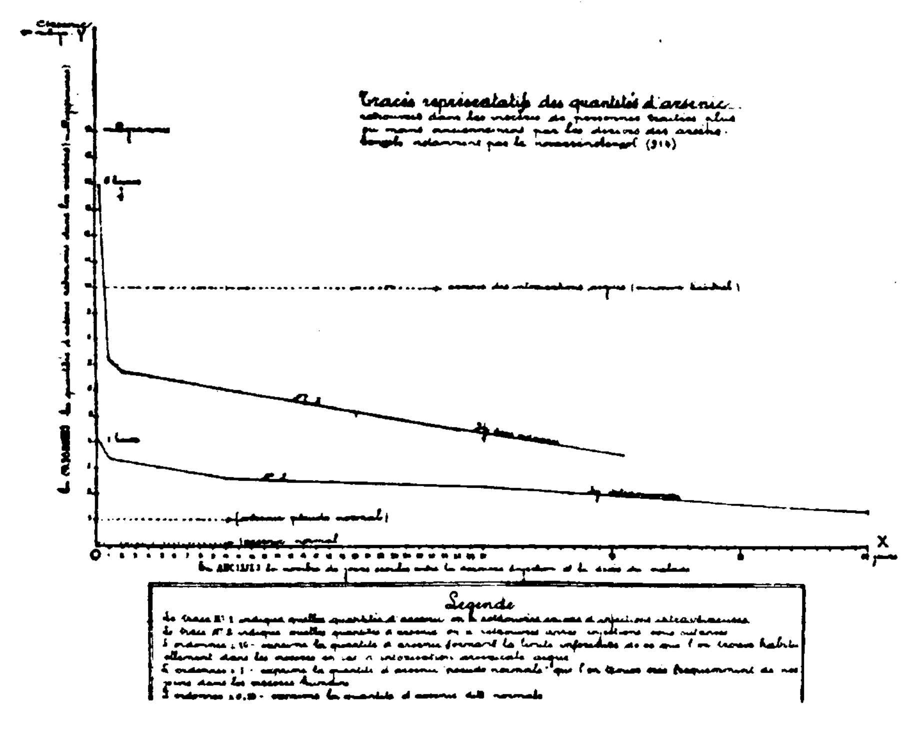


Fig. 4.

les travaux anciens (Scolusboff), c'est surtout dans les tissus nerveux qu'on le retrouve. D'après Ludwig, au contraire, dans ces tissus, il y en aurait très peu. En réalité tout dépend du genre d'empoisonnement. Ogier et moi avons toujours constaté que dans l'empoisonnement aigu (provoqué par de hautes doses) la majeure partie de l'arsenic se retrouve dans le tube digestif, dans l'empoisonnement lent (provoqué par les petites doses fréquemment répétées) dans les tissus nerveux, et dans l'empoisonnement subaigu, c'est-à-dire celui qui est produit par les doses justes suffisantes pour amener la mort, la répartition sera intermédiaire.

benzolique datant de 2 jours à 25 jours, le composé étant en voie d'élimination normale;

4° Par contre, la présence dans les viscères de centigrammes d'arsenic s'accorde pleinement avec l'hypothèse d'une intoxication arsenicale. »

Le tracé ci-dessus exprime d'ailleurs les principaux résultats de ces recherches.

Mercure.

La toxicologie du mercure soulève également au point de vue chimique, des questions très délicates. On peut aujourd'hui caractériser 1/100e et même 1/1000e de milligramme de mercure. Mais lorsqu'il s'agit d'en extraire des organes de très petites quantités, les pertes sont considérables quelles que soient les précautions prises. Il semblerait que le métal, étroitement combiné à la matière organique, ne s'en sépare point intégralement par les procédés de destruction à froid (d'Ogier). D'autre part, en opérant à chaud (Denigès), les pertes par volatilisation sont particulièrement à craindre. Quoi qu'il en soit le procédé de destruction d'Ogier reste le plus indiqué, à condition d'observer une série de précautions pour éviter, dans les traitements ultérieurs toute perte de mercure par volatilisation.

Voici la marche à suivre :

Le précipité des sulfures obtenu après destruction de la matière organique de l'échantillon A (voir p. 777) est recueilli sur deux filtres en portions égales, l'une est consacrée à la recherche de l'arsenic et de l'antimoine (1). L'autre à celle du mercure. A cet effet, on imbibe à froid le filtre même par l'eau régale. le tout est soumis à l'évaporation vers + 25° dans le vide, en présence de potasse et d'acide sulfurique. (Dans une cloche à vide, un grand cristallisoir avec l'acide et, dans ce dernier, un autre à diamètre de moitié avec la potasse, une ampoule de bougies maintient dans la cloche une température de + 25°.)

Le résidu sec, mais à réaction acide, obtenu après 12 à 24 heures, est épuisé par de l'eau bouillante (30 à 40 cc.); la solution est filtrée, une partie, la moitié, est traitée par l'hydrogène sulfuré, afin de précipiter le mercure, plomb, bismuth et le précipité est analysé par les méthodes habituelles de l'analyse minérale.

Une autre partie est soumise à l'électrolyse entre une lame de platine et une lame d'or servant de cathode (0amp,2 et 4 volts, 18 h). La cathode est rincée à l'eau à l'alcool-éther, séchée à froid et chauffée fortement dans un tube de verre, le mercure se sublime sur les parties froides du tube, l'anneau est transformé en HgI^2 par

(1) Cette recherche comprend les opérations suivantes : la moitié du précipité des sulfures est épuisée sur le filtre même par l'ammoniaque, la solution ammoniacale est évaporée à sec, le résidu, oxydé par l'acide nitrique, ce dernier est complètement chassé par évaporation, puis par chauffage du résidu avec quelques centimètres cubes d'acide sulfurique jusqu'à dégagement de fumées blanches (150°); le résidu dilué dans 20 fois environ son volume d'eau est introduit dans l'appareil de Marsh.

des vapeurs d'iode; l'iodure mercurique est rassemblée par chauffage dans une partie du tube étirée au préalable; cette partie est sectionnée et tarée, ou dissout HgI^2 dans KI et on tare de nouveau le tube; la solution de HgI^2 dans KI est soumise à diverses réactions du mercure; une partie est précipitée par H^2S, en présence d'un peu de gomme arabique et d'une trace d'ammoniaque, ce qui permet d'évaluer colorimétriquement le sulfure de mercure (notamment au cas où les quantités d'iodure mercurique formées seraient trop faibles pour être déterminées par la balance). Une autre partie est précipitée par H^2S sans gomme arabique; le précipité par centrifugation est rassemblé, dissous dans une trace d'eau régale, la solution est évaporée à froid et dans le vide, le résidu dissous dans l'eau est déposé sur une petite lame d'aluminium qui s'active, et met ainsi en évidence avec certitude toute trace de mercure.

A défaut d'électrolyse, il suffit de plonger pendant quelques heures, dans la solution mercurielle, acidulée par HCl, une spirale de laiton en fil très fin (Mermet employait jadis le cuivre) et de traiter cette spirale comme la cathode en or. On peut caractériser ainsi 1/20e de milligramme de Hg dans 20 cc. de solution (1) (par électrolyse, on caractériserait 1/100e).

Barthe (Toxicologie chimique 1918), Delauney (travaux du Laboratoire de Toxicologie) ont établi des dispositifs permettant de transformer facilement le mercure en iodure et d'évaluer ce dernier sous forme d'anneaux, comme on évalue l'arsenic dans l'appareil de Marsh.

Il n'existe pas de mercure normal, mais j'ai rencontré assez fréquemment dans l'organisme humain des petites quantités de mercure (en totalité au maximum quelques dixièmes de milligrammes) introduites par l'usage des antiseptiques, les poussières de feutre, les médicaments mercuriels; elles sont insignifiantes au point de vue toxicologique. Toutefois, on retrouve, en général, pour des raisons physiologiques autant que chimiques, chez les sujets empoisonnés par le mercure, beaucoup moins de ce métal, qu'on ne retrouve d'arsenic chez les individus ayant succombé à l'intoxication arsenicale. De sorte que si le fait de retrouver dans les viscères quelques milligrammes d'arsenic n'est, le plus souvent, guère significatif, il n'en est pas de même en ce qui concerne le mercure. Mais rien n'est plus difficile que de démontrer par l'analyse chimique la réalité d'une intoxication mercurielle. C'est ici que devient délicate la distinction entre le mercure « vénéneux » (provenant de l'absorption d'un composé toxique à doses mortelles) ou le mercure « médicamenteux » (absorption de calomel, d'un sel de mercure à dose thérapeutique, ou d'un dérivé organo-métallique de mercure). Il existe à l'heure actuelle de très nombreux dérivés organiques du mercure dont la toxicologie reste d'ailleurs à étudier (2), et d'où surgissent les mêmes difficultés qu'avec l'arsenic.

Quoi qu'il en soit, la répartition du mercure dans les organes

(1) E. KOHN-ABREST, *Traité de Chimie toxicologique*, 2e édition.
(2) *Traité de Chimie toxicologique*, 2e édition, p.

donne souvent au chimiste une indication précieuse. C'est ainsi que j'ai constaté que le mercure « vénéneux » était surtout retrouvé dans le foie, alors que le mercure « médicamenteux », comme le calomel, l'est presqu'exclusivement dans le tube digestif.

Le bismuth « médicamenteux ». où le métal est associé aux alcaloïdes à l'état d'iodo-bismuthate, soulève aujourd'hui les mêmes questions que l'arsenic ou le mercure « médicamenteux ».

* * *

Je ne saurais, dans cette Conférence, donner une idée aussi exacte que je le voudrais, des progrès accomplis en ce qui concerne la recherche des poisons métalliques : la spectrographie a permis de caractériser plus complètement les éléments dits normaux des êtres vivants. Détermination importante pour le toxicologiste. Rappelons, indépendamment de l' « arsenic normal », le *fluor normal* (A. Gautier et Claussmann), le *bore* (Bertrand Agulhon). le *zinc* (Delezenne, Gigliotto, Rost et Weitzel, Lechartier, Bellony, Ricquier, G. Bertrand, Javillier, G. Bertrand et Vladesco, et notamment en ce qui concerne le zinc normal chez l'homme. les recherches de mon élève M. S. Gyaya du Laboratoire de Toxicologie) (1).

L'*étain* « normal » a été étudié par un autre de mes élèves. M. Misk (2).

Les quantités de ces derniers métaux existant habituellement, sinon tout à fait normalement (3) dans l'organisme humain, atteignent parfois plusieurs décigrammes. Il n'en est pas de même du *plomb* dont la présence normale est très douteuse. Meillère, toutefois, a trouvé par des procédés extrêmement sensibles et délicats (*Ann. chim. anal.*, 1903) 2 millionnièmes de plomb dans le foie et la rate humains.

Cette constatation que le plomb est pour ainsi dire étranger à l'organisme humain paraît déjà de nature à faire prendre en suspicion, au point de vue de l'hygiène, l'emploi industriel des composés du plomb en peinture.

L'étude chimique du saturnisme a d'ailleurs fait également de grands progrès. Les recherches de Meillère sur la localisation du plomb chez les saturnins (*C. R. Soc. biol*, 1903), la caractérisation de ces moindres traces par électrolyse à l'état de PbO^2 ont apporté une contribution très précieuse.

Bien qu'en apparence également très banale, la recherche toxicologique des quelques cent millièmes, ou même de quelques millionnièmes de plomb, dont il peut s'agir dans le saturnisme, est extrêmement délicate.

Destruction de la matière organique d'une prise d'essai suffisante, 50 à 100 gr. de l'échantillon B par Denigès (employer

(1) Travaux du Laboratoire de toxicologie, *C. R.*, 1920, *Traité de Chimie toxicologique*, t. 1, p. 759, etc., *Thèse Pharmacie*, Paris 1920, *C. R.*, *Journ. Pharm. Chim.*, 1921.

(2) MISK, *Thèse*, Faculté de Nancy 1922.

(3) L'élément normal est celui dont la présence est non seulement constante, mais indispensable à la vie.

l'amiante et non le coton de verre pour les séparations); ou bien calciner au rouge très sombre en présence de nitrate de magnésie et de magnésie, traiter les cendres par H^2SO^4. Précipiter le sulfate de plomb par addition d'alcool, laisser reposer 24 heures, décanter, centrifuger, laver avec mélange eau-alcool, épuiser le précipité par liqueur d'acétate d'ammoniaque au quart, tiédie; filtrer ou centrifuger, précipiter par H^2S, centrifuger et laver le précipité, le dissoudre dans HNO^3 étendu, évaporer la solution, constater que le résidu traité intégralement par KI donne le précipité jaune soluble à chaud, cristallisant à froid. Décomposer le précipité par HNO^3, évaporer à chaud, reprendre le résidu par l'eau aiguisée par de l'acétate d'ammoniaque et vérifier que le liquide précipite en milieu acétique par le chromate de potassium, évaluer finalement Pb sous cet état. Lorsqu'il s'agit de traces minimes de plomb, décomposer par Na^2CO^3, le chromate de Pb et réduire le chromate par alcool, etc.... On peut également utiliser en dernier lieu le réactif de Trillat (tétraméthyldiphénylméthane).

* * *

Enfin la détermination des métaux radioactifs présente certainement un grand intérêt en chimie toxicologique, ainsi que je l'indiquais en 1922. S. Lattes et A. Lacassagne ont déterminé la localisation du polonium dans les organes (1), destruction de la matière organique par $KClO^3$ et HCl, — le liquide filtré, et contenant un excès de HCl est mis à bouillir pendant 20 minutes avec une lame d'argent, — dépôt du polonium sur la lame dont on mesure successivement la radioactivité des deux faces dans une chambre à rayonnement.

J'ai dû passer sous silence, d'innombrables travaux récents de chimie toxicologique concernant les poisons métalliques. Mais quels qu'ils soient, la marche générale de l'analyse indiquée au cours de cet exposé, permettra de les isoler. Dans certains cas même, elle nous permet de nous rendre compte de la forme sous laquelle le composé toxique a été ingéré. Par exemple le *baryum* existant dans les organes sous forme soluble dans l'eau ou les acides, peut être distingué du baryum à l'état de sulfate (non toxique) (2).

Les poisons végétaux.

L'extraction des poisons végétaux (glucosides, alcaloïdes toxiques, etc.) a reçu, depuis longtemps, de tels perfectionnements que, vers 1850, on savait fort bien isoler les alcaloïdes en toxicologie, après avoir éliminé des extraits les impuretés, matières grasses, résines, matières colorantes, etc., qui les souillaient surabondamment. Le procédé de purification d'Ogier (1892) des extraits alcooliques par traitements répétés à l'alcool de plus

(1) *C. R.*, 1924, t. **178**, n°s 7 et 9, p. 630 et 671.
(2) *Rapports du Laboratoire de toxicologie, Traité de Chimie toxicologique*, t. **1**, p. 803 à 810.

en plus concentré suivi, chaque fois, d'une distillation sous pression réduite constituait néanmoins un très grand progrès. Ce procédé bien appliqué est encore de nos jours celui qui donne les meilleurs résultats. Stas (1850), puis Otto et Ogier (1893-1898), aboutirent à des méthodes générales d'extraction très perfectionnées. peu après que Draggendorff eut essayé de séparer les uns des autres les alcaloïdes toxiques par épuisements successifs de leur solution au moyen de dissolvants appropriés (méthode trop théorique lorsqu'il s'agit de séparer les uns des autres des quantités minimes d'alcaloïdes).

Nous avons également ici l'embarras du choix; certains auteurs Draggendorf (1), Erdmann et Uslar, Delearde Gérard et Riquet (2), A. Lacassagne (3) préfèrent pour obtenir une bonne diffusion du dissolvant à travers les organes, faire réagir sur eux des acides plus ou moins dilués (acides sulfurique et chlorhydrique, tétrachloreutique, etc...).

D'autres, au contraire, Stas, Otto, Ogier, Kohn-Abrest font agir l'alcool en milieu acidulé par l'acide tartrique.

L'extraction des alcaloïdes, poisons végétaux, en général, ou composés organiques toxiques s'effectue alors de la manière suivante (4) :

L'échantillon C des organes (voir p. 777) réduit à l'état de pulpe très fine est additionné de deux fois son volume d'alcool à 90° et d'acide tartrique (1 0/0), le tout est mis à macérer dans un ballon vers + 50 à 60° pendant plusieurs heures; le liquide, séparé par filtrage ou expression (et dont le titre en alcool, par suite de la présence du sang et des sérosités diverses ne dépasse pas 70°), est soumis au traitement suivant : distillation au bain d'eau chaude sous pression réduite (40 mm. environ) afin de chasser l'alcool et concentrer le résidu jusqu'à consistance sirupeuse. Reprise de ce résidu par un excès d'alcool concentré (à + 90°) qui précipite, à l'état de flocons, ainsi une première série d'impuretés. filtrage deuxième distillation afin de chasser de nouveau l'alcool et reprise du deuxième résidu sirupeux ainsi obtenu avec de l'alcool à 95°, qui précipite une deuxième série d'impuretés bien moins abondantes, filtrage et troisième distillation; le troisième résidu est repris par de l'alcool absolu qui, cette fois, détermine la précipitation des dernières impuretés (gomme, etc ..), solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool. On filtre donc et le dernier liquide obtenu, très clarifié et relativement peu volumineux, est additionné d'un peu d'eau (50 à 70 cc.). On distille une dernière fois sous pression réduite de manière à chasser complètement l'alcool. On obtient ainsi, après ces opérations (5) où l'on a évité l'action oxy-

(1) Dans ces procédés, la purification s'effectue par concentration et reprise par l'alcool à 95° (DRAGGENDORFF).

(2) *Traité de Chimie toxicologique*, t. **2**, p. 235.

(3) *Ann. Méd. Légale*, 1924.

(4) *Traité de Chimie toxicologique*, t. **2**.

(5) Qui avec l'outillage dont nous disposons, sont très rapides et pourraient être effectuées en 2 à 3 heures.

dante possible à chaud de l'air, et tout chauffage successif des alcaloïdes, un liquide aqueux et acide R.

Afin d'éviter ces traitements alcooliques répétés, j'ai utilisé pour la purification de l'extrait alcaloïdique, très sale et résultant de la macération des organes dans l'alcool, l'action de l'*aluminium activé* (1), obtenu par trempage de lames d'aluminium (exemptes de cuivre) pendant trois minutes dans une solution de bichlorure de mercure à 1 0/0 et rinçage à l'eau. Les lames sont ensuite plongées dans l'extrait alcoolique suffisamment acidulé par l'acide tartrique. Au bout de 24 heures, en général, la purification est réalisée, le liquide est devenu jaune paille, on filtre ou on essore, pour séparer les précipités d'hydrate d'alumine et d'impuretés. Le liquide est alors soumis à une distillation sous pression réduite pour séparer l'alcool, et on obtient finalement à peu de frais un résidu aqueux et acide R.

(Voir pour plus de détails *Traité de Chimie toxicologique*, t. **II**, p. 100).

Le liquide R aqueux et acide purifié par l'un ou l'autre de ces procédés (de préférence toutefois par le premier) est alors épuisé une première fois par le pétrole léger afin de compléter la purification. (Les épuisements de ce genre s'effectuent en reprenant à plusieurs reprises par le dissolvant le liquide aqueux R et en l'agitant chaque fois. Mais on peut faire usage aussi des extracteurs à la main automatiques dont Favolle et Lormand ont établi des types très satisfaisants.)

Le pétrole léger, dans ces conditions n'enlève que des impuretés, quelques rares substances, en général peu importantes au point de vue toxicologique, ou d'autres que l'on aurait retrouvées lors de la recherche des poisons volatils (acide *phénique*, acide *salicylique*, *camphre*).

Après séparation du pétrole léger, on épuise le liquide aqueux et

(1) J'ai désigné ainsi (E. KOHN-ABREST, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, p. 1142, 1913; *Bull. Soc. chim.*, *Sucrerie-Distillerie*, 1911–1913; *C. R.*, 1913; KOHN-ABREST, RIVERA, MALTES et ROCHAS, *Ann. Fals.*, 1912, *C. R.*, 1912, KOHN-ABREST) l'aluminium ayant fixé des traces de mercure; c'est donc l'aluminium faiblement amalgamé. L'aluminium activé, comme l'amalgame d'aluminium étudié par JEHN, 1875, LEBON, 1902, s'oxyde spontanément à l'air ou dans l'eau, les liquides hydroalcooliques, etc., l'alumine qui se forme dans ces conditions possède un pouvoir fixateur considérable vis-à-vis des colloïdes. WISLICENUS avait déjà utilisé, en 1895, cette propriété de l'alumine, obtenue par oxydation d'un aluminium amalgamé à l'air pour fixer et doser le tanin. J'ai moi-même utilisé dans le même but des lames d'aluminium simplement activé par immersion de 3 minutes dans une solution de $HgCl^2$ à 1 0/0, suivi d'un rinçage et que je plongeais dans des solutions de tanin ou des extraits tannifères plus ou moins dilués. (Voir *Ann. Chim. anal.*, 1913, *Ann. Chim. Sucrerie et Distillerie*, Conférence à la Société d'Encouragement à l'Industrie Nationale 1912.) J'obtins par action des acides sur les précipités, des complexes paraissant être des sels doubles d'aluminium et de tanin plus ou moins hydratés que j'appelais, en raison de leur constitution des *alungallines*. (Voir *Ann. Chim. Sucrerie et Distillerie* 1913.) Elles ont fait l'objet d'études poursuivies ultérieurement avec Ch. Ziégler.

acide R par l'éther, on obtient ainsi un « éther acide » (désignation impropre de l'éther correspondant à l'épuisement en milieu acide) dans lequel on recherchera surtout la *digitaline* ou autres *glucosides*, la *cantharidine*, le *véronal* et autres dérivés de l'acide barbiturique, et un seul alcaloïde, la *colchicine*.

Après séparation de l'éther acide, on alcalinise le liquide aqueux R, par le bicarbonate de soude et on l'épuise de nouveau par l'éther (Stas Otto), où dans « l'éther alcalin » ainsi obtenu, se trouvent les *alcaloïdes*, sauf si l'épuisement a été trop tardif, la morphine et, en partie, la *strychnine*.

Aussi soumet-on finalement, pour plus de pureté, le liquide aqueux R venant d'être épuisé par l'éther à un épuisement par le chloroforme (le liquide étant tiédi) ou par l'alcool amylique qui, dans ces conditions, s'emparent de la morphine et de la strychnine.

On évapore à petits volumes les dissolvants ci-dessus et on répartit ensuite, sur des verres de montre, les solutions ainsi concentrées. Après évaporation totale des dissolvants, on procédera à l'essai des réactions générales puis spéciales des alcaloïdes.

Telle est très succinctement résumée la marche pour l'extraction des poisons végétaux qui tient compte des avantages offerts par les différentes méthodes précédentes.

On sait que les *réactifs généraux* des alcaloïdes sont des plus nombreux et qu'ils ne signifient pas grand'chose en toxicologie où, par suite de la formation des ptomaïnes, on est à peu près certain, sauf si les viscères sont par trop putréfiés (1) de trouver des substances alcaloïdiques. Signalons toutefois les anciens travaux de Popoff (2) sur les formes cristallines des picrates, notamment du picrate de cocaïne; de Jean Peset (*Ann. d'Hygiène et Méd. légale*. 1908) sur ceux des chloroaurates, de François (3) sur les iodomercurates, enfin de François et Blanc sur les iodobismuthates (4).

Ces réactions générales, notamment celles des silicotungstates de G. Bertrand (5), sont surtout précieuses pour le dosage et même le « microdosage » des alcaloïdes, notamment si l'on fait usage de la réaction de G. Bertrand.

Les caractères physiques des alcaloïdes qui permettraient de les identifier sont très nombreux. Le point de fusion, l'examen microscopique des résidus dans la lumière polarisée, l'examen spectroscopique des solutions colorées obtenues par l'action de certains réactifs sur les alcaloïdes, enfin la *fluorescence*; ce dernier caractère peut donner parfois des renseignements utiles. Son étude vient d'être reprise par Bayle, Fabre et George (6) qui ont utilisé une lampe en quartz, de George, très puissante produisant une excitation très forte de la fluorescence dont ils ont déterminé l'intensité.

(1) Auquel cas les ptomaïnes elles-mêmes disparaissent.
(2) *Traité Chim. toxicol.*, t. **11**, p. .
(3) *C. R.*, 1922. *Ann. Pharm. et Chim.*, 1922.
(4) *Bull. Soc. chim.* 1923.
(5) *Bull. Soc. chim.*, 1899.
(6) *Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. **37**, p. 89.

Pour le moment, le matériel optique employé à l'étude quantitative de la fluorescence paraît quelque peu onéreux eu égard aux résultats toxicologiques obtenus.

La *spectrographie* des alcaloïdes dont Victor Henri, en 1913, a été un des premiers expérimentateurs, en France, est actuellement l'objet d'un engouement légitime.

Parmi les très nombreux chercheurs qui se sont occupés de spectrographie des alcaloïdes, Victor Henri (1913, 1919, 1921, 1925), Steiner (1), en 1924, ont étudié les spectres d'absorption des alcaloïdes et des nombreuses substances organiques dans l'ultra-violet, surtout au point de vue de leur constitution chimique. De Laete (2), 1920-1922, a envisagé la question en chimiste toxicologiste, et les résultats qu'il indique, notamment l'identification possible de traces d'alcaloïdes toxiques même mélangés à des produits de la putréfaction, paraissent des plus intéressants. Mais que l'on me permette, devant ceux qui s'empresseraient déjà de jeter aux oubliettes les procédés chimiques d'identification, de présenter quelques protestations.

L'étude quantitative (3) des phénomènes d'absorption dans l'ultraviolet appliquée aux traces minimes d'alcaloïdes isolés généralement en toxicologie, paraît assez compliquée et incertaine.

Bien entendu, ces réserves ne visent que la spectrographie dans l'ultra-violet et non les identification dans les parties visibles. L'on se trouve alors ramené aux questions depuis longtemps traitées par les chimistes spécialisés dans l'étude des matières colorantes.

Les réactions chimiques permettant d'identifier les alcaloïdes, sont, malgré toutes les critiques lancées parfois à la légère, celles auxquelles le toxicologiste doit toujours avoir recours. Malheureusement, pour certaines substances très toxiques, notamment l'aconitine, à un degré moindre l'atropine, les réactions chimiques font défaut lorsqu'il s'agit d'identifier de très faibles quantités de ces poisons. La spectrographie, espérons-le, et, plus certainement à

(1) STEINER, *Bull. Soc. chim., biol.*, 1924, t. 6, p. 231.

(2) *Bull. Soc. Méd. légale de Bruxelles*, 1920. — *Ann. Méd. légale*, 1921. — *Revue du droit pénal et de criminologie*, Bruxelles, 1921.

(3) En fonction du coefficient d'absorption ε défini par les formules :

$$I = I_0 10^{-\Sigma ed} \quad \text{et} \quad \Sigma = \frac{n}{ed} \log \frac{t}{t_0}$$

I_0 intensité du rayon incident, I intensité du rayon après passage à travers le liquide absorbant, *e* la concentration moléculaire, *d* épaisseur de la couche absorbante.

D'après la loi de Schwarzschild :

$$\frac{I_0}{I} = \frac{(t)^n}{(t_0)}$$

relation où t_0 est le temps de pose pour une photographie d'une zone d'un spectre prise à travers le dissolvant seul, et où t est celui d'une photographie de la même zone prise à travers la solution de la substance à étudier, jusqu'à égalité de noircissement des deux épreuves ; n, une constante ; pour les plaques photographiques généralement employées, $n = 0,9$.

l'heure actuelle l'expérimentation physiologique, permettent alors des conclusions.

Mais quoi qu'il en soit on ne perdra point de vue que les réactions chimiques appliquées à l'identification des alcaloïdes en toxicologie, doivent être essayées sur des extraits extrêmement purs. Il est parfaitement possible de caractériser avec sûreté par sa réaction chimique précise (coloration *violette* avec le sulfovanadate et *virage au rose* par addition d'eau) 1/100e de milligramme de strychnine, si elle est pure, alors que plusieurs dixièmes de milligrammes, mélangés à plus ou moins d'impuretés (ptomaïnes, traces de matières grasses ou colorantes) ne seront plus identifiées. Aussi doit-on, sans se lasser, multiplier les purifications et l'on verra que des moyens de laboratoire, très simples, restent encore très avantageux.

L'expérimentation physiologique a fait également de grands progrès. Depuis les classiques travaux de Marey, les chimistes spécialisés en toxicologie ont à leur disposition des méthodes d'expérimentation sur la grenouille, d'une pratique en somme assez facile.

G. Pouchet (1), Richaud, Chevalier ont acquis, par leurs études de l'action pharmaco-dynamique des glucosides, des alcaloïdes et de beaucoup de composés organiques sur les muscles et le cœur, une haute réputation.

En ce qui concerne notamment la digitaline, dont l'identification par les réactions chimiques en toxicologie est parfois incertaine, les travaux de Dausse et ceux de Chevalier ont été particulièrement précieux. Il importe, vu l'insolubilité absolue de la digitaline dans l'eau, qu'on l'émulsionne convenablement avant de l'injecter, Chevalier propose d'employer à cet effet des saponines.

L'*aconitine*, en attendant qu'elle puisse être identifiée par des méthodes physiques, l'est nettement par son action sur le cobaye (sensible à 1/40e de milligramme).

On sait que 3 à 4 milligrammes d'aconitine cristallisée sont susceptibles de tuer un homme. Il est donc permis d'excuser la carence des réactions chimiques en présence des traces infimes qu'une pareille dose peut laisser subsister dans l'organisme.

J. Ogier en découvrant les glucosides cadavériques (1892) agissant sur le cœur de la grenouille, a montré une cause d'erreur dans l'interprétation des résultats de l'expérimentation physiologique et les moyens d'y parer. Mais il ne paraît pas que des glucosides cadavériques aient été de nouveau signalés. Pour ma part, depuis bientôt 25 ans, je ne les ai pas retrouvés dans les viscères. Toutefois, on isole presque constamment dans « l'éther acide » des substances, qui déterminent un ralentissement lent et progressif des mouvements du cœur de la grenouille, tel qu'au bout d'une heure la fréquence des battements par minute est tombée de 60 à 40, parfois même à 30.

(1) G. POUCHET et POUCHET et LEWIN : *Traité de Toxicologie*, Paris, 1905. — RICHAUD : *Précis de pharmacologie*, 1919. — CHEVALIER, *Bull. Soc. thérapeutique*, 1913.

Lomba (1) a étudié l'expérimentation physiologique sur des poissons de petites taille (vairons, épinoches 0gr,9 à 1 gramme) qu'on place dans 25 à 30 cc. d'eau ordinaire, additionnée d'une trace de l'extrait alcaloïdique et d'une quantité de Na^2CO^3 telle que $P_H = 9$. Dans ces conditions, quelques dix-millièmes et même quelques cent-millièmes d'alcaloïdes ou de glucosides provoquent sur les poissons des phénomènes d'intoxication marqués et parfois caractéristiques. J'applique ce procédé d'investigation (2) qui vient compléter l'expertise chimique.

J'ai constaté que les ptomaïnes humaines sont relativement peu toxiques pour les animaux d'expérience : cobaye, grenouille, poisson. On ne risque donc plus guère aujourd'hui, grâce à l'expérimentation physiologique, quelle que soit la similitude de certains de leurs caractères chimiques, de confondre une ptomaïne banale avec un alcaloïde toxique (3).

On a, d'ailleurs, beaucoup écrit sur les ptomaïnes depuis les découvertes de Selmi, A. Gautier et Brieger. Leur toxicité, je le répète, n'a rien de comparable avec celle des alcaloïdes végétaux qui nous préoccupent ordinairement, et je ne pense pas que les empoisonnements alimentaires aient des liens directs avec les ptomaïnes. Il s'agit, en ce qui concerne ces empoisonnements, d'une question d'ordre principalement bactériologique, et où le manque de propreté chez beaucoup de ceux qui préparent, débitent, manipulent des matières alimentaires, exerce une influence beaucoup plus grande qu'on ne le croirait (4).

La recherche des alcaloïdes est en somme extrêmement délicate, cependant elle ne justifie pas la méfiance qu'on lui témoigne parfois, puisque nous savons extraire des viscères et caractériser en doses minimes, la plupart des poisons végétaux. Mais le chimiste doit compter avec la destruction des alcaloïdes, *in vivo*, qui paraît autrement active que la destruction sous l'influence de la putréfaction.

Dans ces conditions, il m'apparaît que, seul, *l'excès* d'alcaloïde peut être décelé, c'est-à-dire la quantité dépassant la dose strictement mortelle. Il suffit d'avoir constaté la destruction extraordinaire de certains alcaloïdes (morphine, cocaïne, etc...) (5) pour se faire une opinion nette à cet égard. Les alcaloïdes, comme d'ailleurs

(1) Lomba, *Thèse, Paris-Médecine*, 1921.

(2) *Traité de Chim. toxicol.*, t. II.

(3) C'est ainsi que j'ai pu constater, lors d'une expertise d'empoisonnement par la strychnine que, dans les organes inhumés pendant quelques mois, la strychnine avait disparu et, à sa place, s'était formée une ptomaïne présentant un des caractères chimiques de la strychnine, coloration violette au sulfovanadate, mais sans virage au rose par l'eau et sans action sur la grenouille et les poissons. J'avais d'ailleurs plusieurs fois rencontré cette ptomaïne qui n'a rien de commun avec la strychnine.

(4) E. Kohn-Abrest : La jurisprudence en matière d'empoisonnements alimentaires et, principalement, par les gâteaux à la crème, *Soc. Méd. légale* (*Annales Méd. légale*) 1924; *Ann. falsif.*, 1924.

(5) *Traité de Chim. toxicol.*, 2e édition, t. 2.

beaucoup de substances organiques (sucre, etc.), agissent en se détruisant, par conséquent seul ce qui en reste intact au moment de la mort est susceptible d'être caractérisé. C'est pour cette raison très simple que, je m'explique, dans certains cas, avoir pu déceler l'alcaloïde toxique en quantités relativement fortes (morphine, cocaïne (1), strychnine), alors que dans d'autres, je n'en retrouvais que des traces, et même parfois aucune trace.

« Le poison qui ne laisse pas de trace », en ce qui concerne les alcaloïdes, serait donc surtout affaire de quantité. Mais s'ensuit-il que l'empoisonneur « scientifique », c'est-à-dire celui qui administrerait le poison en doses calculées, échapperait à la justice? Je ne le pense pas, car ce docteur monstrueux devrait compter avec les degrés de résistance individuelle qui laissent subsister là, où on ne l'attend pas, l'excès de poison révélateur.

Monsieur le Président,
Messieurs,

Je m'excuse d'avoir tant abusé de vos instants et je vous suis infiniment reconnaissant de l'attention bienveillante que vous avez bien voulu m'accorder. Le sujet que j'ai tenté d'exposer est des plus vastes et se modifie sans cesse. Ainsi ne m'en veuillez pas d'avoir été forcément incomplet dans cette conférence (2).

(1) La question des stupéfiants est des plus complexes, aujourd'hui, devant les difficultés à se procurer de la morphine et de la cocaïne, les toxicomanes font appel au véronal et aux composés analogues dont l'étude s'est imposée à nous. (*Loc. cit.*)

(2) Les excellentes photographies projetées pendant la conférence ont été exécutées par M. Danichex, chargé des travaux photographiques au Laboratoire de Toxicologie.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 MAI 1925.

Présidence de M. CH. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Robert BLOUIN, Daniel CHOLLET, Paul FERRERO, Charles LEFEBVRE, Robert MATTHEY, Lucien PETTE et Jean THOMAS.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. Claude BONNIER, ingénieur civil des Mines, 7, rue du Poulet (18e), présenté par MM. LE CHATELIER et MOUREU.

M. Marcel HEINA, ingénieur E.P.C., 52, avenue Victor-Hugo, présenté par MM. CH. MOUREU et DUFRAISSE.

M. LÈCHES, ingénieur-chimiste, 11, rue Tolosane, à Toulouse, présenté par MM. J. F. DURAND et R. NAVES.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Contribution à l'étude de la dissociation des sulfates métalliques et de quelques réactions du sulfate de chaux, thèse de doctorat de Mlle G. Marchal.

Bulletin Volcanologique, publié par la Section de Volcanologie de l'Union géodésique et géophysique internationale.

Contribution à l'étude de la constitution de l'acide abiétique, de J. Frejka et F. Balas.

Microanalyse élémentaire quantitative simplifiée, de J. V. Dubsky.

An experimental contribution to the problem of turbulent or hydraulic flow of liquids, de J. Velisek.

La bromo-novocaïne, de J. Frejka et J. Vitha.

Sur de nouveaux dérivés de la naphtoquinone.

M. WAHL, au nom de M. R. Lantz et au sien, fait connaître les résultats de l'étude des arylamino-1-oxy-2-naphtalènes dont ils ont décrit la préparation *(Bull. Soc. chim.* (4), t. **33**, p. 93; 1923).

L'oxydation de ces molécules conduit aisément aux arylimino-1-naphtoquinones-2 suivant l'équation :

NHR | —OH + O = NR || =O

et ces composés, en vertu de leur fonction quinonique, se prêtent à un grand nombre de réactions dont les détails seront donnés dans un mémoire complet.

Sur l'autoxydation. Evolution du peroxyde primaire A[O^2]. Phénomènes catalytiques.

Pour les détails de cette communication et de la précédente, MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse renvoient au rapport qu'ils ont présenté au Conseil de Chimie Solvay (Bruxelles, avril 1925) et à un mémoire d'ensemble qui paraîtra ultérieurement au *Journal de Chimie-Physique.*

Transpositions moléculaires sous l'influence de l'amidure de sodium.

M. M. **Bourguel** résume la deuxième partie de ses recherches sur l'emploi de l'amidure de sodium dans la préparation des carbures acétyléniques vrais.

1° Transpositions moléculaires.

a) Les carbures β-acétyléniques $R-C\equiv C-CH^3$, γ-acétyléniques $R-C\equiv C-C^2H^5$ sont transformés par l'amidure en carbures vrais. La transposition, presque totale pour les premiers, est plus lente et moins complète pour les derniers. Le mode opératoire permet de séparer les isomères à l'état pur.

b) Les dérivés halogénés $R-CX=CH-CH^3$, $R-CX^2-C^2H^5$, $R-CHX-CHX-CH^3$, $R-CX=CH-C^2H^5$, $R-CX^2-C^3H^7$, donnent tous du carbure vrai par l'amidure.

Ce fait permet d'élargir sérieusement le champ des matières premières aptes à la préparation des carbures acétyléniques vrais.

2° Méthode de récurrence. Elle permet de passer d'un carbure vrai $R-C\equiv CH$ à ses homologues supérieurs $R-CH^2-C\equiv CH$, $R-(CH^2)^2-C\equiv CH$, etc.

On sode le carbure vrai, puis l'on méthyle le dérivé sodé par le sulfate diméthylique. Rendement 80 0/0. (Méthode générale de préparation des carbures β-acétyléniques $R-C\equiv C-CH^3$.)

Le carbure $R-C\equiv C-CH^3$ ainsi obtenu est traité par l'amidure qui transpose la triple liaison et donne $R-CH^2-C\equiv CH$. Rendement 80 0/0.

Les bons rendements permettent d'aller assez loin dans cette voie.

Les détails opératoires et les corps ainsi préparés paraîtront dans un mémoire d'ensemble aux *Annales de Chimie* (mai-juin 1925).

SÉANCE DU VENDREDI 12 JUIN 1925

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Claude Bonnier, Marcel Heina et Lèches.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. A. CADET, ingénieur-chimiste, 48, rue de l'Artillerie, à Petit-Quevilly (Seine-Inférieure), présenté par MM. GASCARD et DUPREZ.
Mlle T. TEMNIKOFF, chimiste diplômée, Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Perm;
M. W. N. BOJOVSKY, chimiste diplômé, Laboratoire de Chimie, Bureau des poids et mesures de Leningrad, Mejdounarodny pros. 19;
M. A. A. VANSCHEIDT, chimiste diplômé, Laboratoire de chimie de l'Institut de médecine, 6, rue L.-Tolstoï, à Leningrad;

présentés par M. A. FAVORSKY et Mme ZALEVSKY-KIBARDINE.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Hydrogénation d'aldéhydes et de cétones en présence de noirs de platine, thèse pour le doctorat ès sciences, de M. Faillebin.
The metallurgy of aluminium and aluminium alloys, de R. J. Anderson (Henry Carey Baird and Co, éditeurs à New-York).

Un pli cacheté a été déposé par M. LEBEAU, à la date du 29 mai 1925.

M. le président donne lecture d'un télégramme de condoléances envoyé par la Société physico-chimique russe, à l'occasion de la mort de A. HALLER.
Des condoléances ont été exprimées également par MM. le professeur DONNAN, de Londres, le professeur LOWRY, de Cambridge, le professeur ODDO, de Palerme.

M. JOB annonce la mort de M. REICH et prononce les paroles suivantes :

« La Société chimique déplore aujourd'hui la mort, à l'âge de 30 ans, d'un de ses membres les plus distingués, M. René REICH, préparateur au Conservatoire national des Arts et Métiers.
« M. Reich était sorti de l'Ecole de physique et de chimie, premier de sa promotion en 1914, et tout de suite le devoir militaire l'avait pris et il s'y était donné corps et âme.
« Sa conduite au front fut au-dessus de tout éloge. Les distinctions qu'il a reçues et le témoignage ému de ses chefs en ont fait foi. Malheureusement ses blessures, cinq années de fatigue, et surtout l'atteinte des gaz avaient gravement atteint sa santé. D'autres, après une interruption si longue de leurs études se sont détournés du travail scientifique. Mais ce fut son honneur à lui d'y revenir avec une ardeur toute neuve. Il entra comme élève dans mon laboratoire en 1919, et je reconnus bien vite ses qualités rares de travailleur à la fois précis, méthodique et passionné. Je lui demandai sa collaboration pour une recherche qui devait être longue, difficile, ingrate. Il me la donna d'enthousiasme et pas un moment, pendant les trois années qu'ont duré les travaux d'approche, sa patience ni son ardeur ne se sont démenties. Les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* et le *Bulletin* de la Société chimique ont publié les résultats que nous avons obtenus ensuite : extension du domaine

des organométalliques, préparation de l'iodure de fer-éthyle, préparation des magnésiens arsinés et de leurs dérivés, catalyse par le nickel organométallique, méthode d'analyse des zinciques et des magnésiens. Mais je signalerai surtout la préparation qu'il a faite et publiée séparément, du cuivre-phényle et de l'argent-phényle, deux composés instables qu'on avait vainement cherchés jusqu'ici et qui témoignent du talent de celui qui les a isolés.

« La disparition prématurée de ce jeune savant est une grande perte pour la Société chimique. Pour sa famille et pour ceux qui, comme nous, ont apprécié ses qualités de caractère et de cœur, c'est un deuil irréparable ».

Sur les points anguleux des courbes de solubilité.

M. P. Mondain-Monval expose ses recherches expérimentales sur les corollaires de la loi de dissolution, et en particulier sur les points anguleux des courbes de solubilité relatifs à une modification allotropique. Chaque variété allotropique d'un même sel a sa chaleur de dissolution propre et sa courbe de solubilité particulière, le point de transition correspondant à l'intersection de ces deux branches de courbe. Le rapport entre les chaleurs de dissolution L et L′ des deux variétés et leurs accroissements de solubilité en fonction d'une même élévation de température dT à partir de la température de transition T est donné par la relation simple :

$$\frac{L}{L'} = \frac{dC}{dC'}$$

L'auteur a travaillé sur le nitrate d'ammonium qui présente un point de transition vers 32°. Il détermine d'abord directement au calorimètre les chaleurs de dissolution « limite » des deux variétés stables au-dessous et au-dessus de 32°. Il obtient :

$$L = -2,93^{\text{Cal}} \quad \text{(au-dessous de 32°)}$$
$$L' = -2,53 \quad \text{(au-dessus de 32°)}$$

d'où :

$$\frac{L}{L'} = 1,158$$

Il trace ensuite, de 26 à 40°, la courbe de solubilité du nitrate d'ammonium dans l'eau, au moyen de 11 déterminations de solubilité exécutées par agitation prolongée au thermostat, puis évaporation lente à l'étuve à 70° des solutions saturées. Il obtient deux branches de courbe s'intercoupant à 31°,8 et 240gr,0 du nitrate dans 100 gr. d'eau (point de transition) et menant par ce point les tangentes aux deux courbes, il calcule le rapport $\frac{dC}{dC'}$.

$$\frac{dC}{dC'} = 1,17$$

En rapprochant les valeurs des deux rapports : 1,158 et 1,17, on voit que l'écart qui existe entre elles est d'environ 1 0/0. Eu égard

à la difficulté des mesures et à leur précision respective, on aurait pu s'attendre à un écart de 4 à 5 0/0. Les mesures effectuées sur les modifications allotropiques du nitrate d'ammonium aux environs de 32° vérifient donc plus exactement qu'on ne pouvait l'espérer la loi du rapport des tangentes.

Sur la détonation des explosifs solides ; l'onde du choc.

M. P. Laffitte expose les résultats des recherches qu'il a entreprises sur la *détonation des explosifs solides.* La méthode utilisée est basée sur le principe de l'enregistrement photographique de Mallard et Le Chatelier. Elle a déjà été décrite dans une précédente communication sur les mélanges gazeux détonants.

Si l'on fait détoner un explosif quelconque (dynamite, acide picrique, etc.) contenu dans un tube de verre, mais n'occupant qu'une fraction seulement de la longueur du tube, on constate qu'il se propage un phénomène lumineux dans le tube au delà de la partie contenant l'explosif. Ce phénomène a été attribué à une *onde de choc* ou de compression.

Les principales propriétés de cette onde de choc ont été étudiées : vitesse de propagation, amortissement de cette vitesse ; propagation dans l'air et dans divers gaz ou mélanges gazeux (combustibles ou non), à travers les solides, etc. Ces résultats ont été appliqués à l'étude de la transmission de la détonation à distance.

Sur un mécanisme d'activation catalytique de l'éthylène.

M. A. Job expose ce qui suit :

MM. André Job et René Reich ont montré (*C. R.*, t. **179**, p. 330) que l'éthylène activé par un composé phénylé du nickel se fixe au sein de l'éther sur le bromure de phénylmagnésium. L'activité du catalyseur est telle qu'on peut mettre en jeu au moins 40 molécules d'éthylène par atome de nickel introduit dans le système. Les produits de la réaction forment un ensemble en apparence très compliqué. Si on traite la liqueur éthérée par l'eau, on obtient, environ par tiers, de l'éthane, de l'éthylbenzène et du styrolène. D'autre part, si on la traite par CO^2, on trouve ensuite de l'acide α-phénylpropionique de l'acide propionique, de petites quantités d'acide formique et du styrolène.

Il n'est pas douteux que le système après la réaction contient les magnésiens $C^6H^5\text{-}\underset{\underset{\text{MgBr}}{|}}{\text{CH}}\text{-}CH^3$, C^2H^5MgBr et HMgBr, plus du styrolène.

Remarquons surtout le magnésien HMgBr révélé par l'acide formique.

C'est la première fois que son existence est réellement démontrée. Sa présence et celle du styrolène vont éclairer complètement le mécanisme de la réaction.

Pour nous le représenter, nous partirons de cette hypothèse que l'éthylène est activé par le catalyseur de telle sorte qu'un atome

d'H acquiert une polarité négative (1) $CH^2=\overset{+}{C}H\ldots\overset{-}{H}$. Dans ces conditions, et si l'on admet l'ionisation commençante de la molécule $C^6\overset{-}{H^5}\ldots\overset{+}{Mg}Br$, on voit qu'il va se former, par juxtaposition de l'éthylène activé sur le magnésien, un complexe tel que celui-ci :

$$\begin{array}{l} C^6\overset{-}{H^5}\ldots\ldots\overset{+}{Mg}Br \\ \\ \overset{+}{C}H\ldots\ldots\overset{-}{H} \\ \;\| \\ CH^2 \end{array}$$

Et que ce complexe va se résoudre en : $C^6H^5-CH=CH^2$ (styrolène) et HMgBr.

Mais le magnésien HMgBr doit être particulièrement actif, il réagit donc sur les molécules communes d'éthylène qui se trouvent en abondance dans le milieu. Celles-ci sont activées à la manière ordinaire et nous pouvons les représenter par la formule de Lowry $\overset{+}{CH^2}-\overset{-}{CH^2}$.

Elles donnent aussitôt avec HMgBr le complexe :

$$\begin{array}{l} \overset{+}{C}H^2-\overset{-}{C}H^2 \\ \\ \overset{-}{H}\ldots\ldots\overset{+}{Mg}Br \end{array}$$

qui se transforme en CH^3-CH^2MgBr.

Enfin le styrolène lui-même réagit sur HMgBr par sa liaison éthylénique et donne le complexe :

$$\begin{array}{l} C^6H^5-\overset{-}{C}H-\overset{+}{C}H^2 \\ \\ \quad\;\; \overset{+}{Mg}Br\ldots\ldots\overset{-}{H} \end{array}$$

qui se transforme en $C^6H^5-\underset{\underset{MgBr}{|}}{CH}-CH^3$. Les quantités obtenues de C^6H^5MgBr et de $C^6H^5-\underset{\underset{MgBr}{|}}{CH}-CH^3$ sont à peu près équivalentes, c'est-à-dire que les deux réactions de HMgBr sur l'éthylène d'une part, et sur le styrolène d'autre part, se font à peu près avec la même vitesse.

On trouvera donc, après réaction de l'eau, des quantités à peu près égales de styrolène, d'éthane et d'éthylbenzène. Ce qui fait conformément à l'expérience, trois molécules d'éthylène transformées pour deux molécules de C^6H^5MgBr mises en jeu.

MM. Job et Reich ont observé aussi l'activation de l'acétylène dans les mêmes conditions. Elle paraît se faire également sur un mode nouveau et l'on aboutit à des polymères de l'acétylène qui n'ont pas encore été observés jusqu'ici.

(1) Cela revient en somme à supposer qu'en présence du nickel il y a tendance vers une formation d'hydrure. On sait que le caractère négatif de l'H a été démontré expérimentalement par l'hydrure de lithium.

Réduction des aldazines et cétazines aliphatiques et aromatiques par l'amalgame d'aluminium.

M. MATZOUREWITCH a envoyé une note dans laquelle il indique qu'il a réduit par l'amalgame d'Al les azines des aldéhydes propionique, isobutylique, benzoïque, de l'acétone, des diéthyl-, méthylpropyl-, dipropyl- et éthylphénylcétones. Il a obtenu les amines primaires correspondantes, et, dans quelques cas, des amines secondaires. Un mémoire détaillé sera publié.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 30 AVRIL 1925.

Présidence de M. A. MEYER, *vice-président.*

Ionisation de l'eau dans les dissolutions salines neutres,
par M. E. DOUMER.

Dans les exemples d'ionisation de l'eau des dissolutions d'électrolytes, il n'a jusqu'ici été question que d'acides. C'est, en effet, avec ces corps que l'ionisation de l'eau est la plus marquée et la plus facile à déceler. Mais ce phénomène est plus général que les premières publications de M. Doumer pourraient le donner à penser; on l'observe, à un degré bien moindre il est vrai, dans les dissolutions de sels neutres. L'auteur en apporte des exemples qu'il a choisis parmi ceux où les résultats ne semblent laisser place à aucun doute et où leur interprétation est très simple.

Il prend comme type les dissolutions de sulfate de cuivre purifié avec grand soin. Pour pouvoir étudier séparément les deux actions polaires et pour éviter le mélange mécanique des liquides qui entourent les deux pôles, il procède à l'électrolyse dans deux vases séparés reliés par un siphon. Le tout est rempli de la dissolution à étudier. Le courant est amené par deux lames de cuivre polies.

Or, en opérant dans ces conditions, *toujours* l'anode se recouvre d'une couche légère, mais facile à voir, d'oxyde de cuivre, et la liqueur anodique conserve la neutralité qu'elle avait avant le passage du courant. Ce double phénomène ne peut évidemment s'expliquer par la décomposition de l'ion SO^4 en SO^3 et O, car alors la liqueur deviendrait acide.

A la cathode on ne constate aucun dégagement gazeux et la surface de l'électrode conserve son poli, mais la liqueur devient manifestement acide. Si à cette électrode il n'y avait seulement que dépôt de cuivre, la neutralité devrait être conservée.

La seule explication rationnelle de l'ensemble de ces phénomènes est que, dans la liqueur, aux ions provenant du sulfate de cuivre sont mélangés des ions OH^- et H^+ provenant de l'eau et l'on comprend alors facilement que les ions OH^- en se libérant à l'anode oxydent cette dernière et que les ions H^+ en se libérant à la cathode

au lieu de se dégager se substituent au cuivre des molécules de sulfate de cuivre qui les entourent, libèrent du cuivre qui se dépose et donnent de l'acide sulfurique.

Avec l'azotate d'argent, le sulfate de zinc et le sulfate de cadmium, on obtient des résultats tout à fait comparables, c'est-à-dire production d'oxyde à l'anode et d'acide autour de la cathode.

La proportion d'ions provenant de l'eau aux ions provenant du sel est toujours très faible; elle n'est en tout cas jamais comparable à celle que l'on observe dans les dissolutions acides. Elle semble d'ailleurs varier avec le sel dissous. Doumer estime que pour le sulfate de cuivre elle est environ 1/7, c'est-à-dire que 2 molécules d'eau sont ionisées pour 14 molécules de sulfate de cuivre également ionisées. Pour le nitrate d'argent cette proportion serait plus faible, 1/9 environ. Elle serait au contraire plus forte pour le sulfate de zinc, 1/5 environ.

M. Lemoigne fait une conférence sur le mécanisme des principales fermentations du glucose. Cette Conférence paraîtra dans un prochain *Bulletin*.

SÉANCE DU 28 MAI 1925.

Présidence de M. l'abbé O. Liévin.

M. P. Pascal montre que les noyaux benzéniques, β-diaziniques, et triaziniques ou cyanuriques doivent avoir une même structure, non seulement en ce qui concerne la distribution des électrons interatomiques, mais encore en ce qui concerne les distances atomiques elles-mêmes.

La première propriété résulte nettement de l'identité magnétique des liaisons dans les noyaux C^6, C^4N^2 et C^3N^3 qui doivent posséder des atomes tertiaires plutôt que des liaisons multiples ; elle résulte encore de l'analogie marquée des spectres d'absorption dans l'ultra-violet.

La seconde propriété est démontrée par l'isomorphisme parfait des composés de même type dans les deux séries benzénique et triazinique, qui entraîne l'identité structurale et dimensionnelle des noyaux.

A ce sujet, il signale que l'on peut obtenir des sels complexes dérivés des triazine-carboxylate de sodium et benzène-tricarboxylate de sodium, dans lesquels le fer, l'uranyle, etc., sont masqués. Ces corps ne sont pas sans analogie avec les cyanures complexes, qu'on fait parfois dériver de l'acide tricyanhydrique, à noyau triazinique. M. Pascal a déjà pu mettre en évidence l'existence de sels correspondant aux acides $Fe(CNCO^2)^6H^4$ et $Fe(CNCO^2)^6H^3$, qu'on pourrait appeler acides ferrocyanocarboxylique et ferricyanocarboxylique.

Les sels alcalins, peu solubles, donnent des liquides dilués d'un rouge vineux pour le premier type et jaune légèrement verdâtre pour le second ; ce sont les ferricyano-carboxylates qui sont le plus stable.

M. Pascal poursuit ses recherches sur cette question.

Electrolyse des acides pthaliques.

MM. E. DOUMER et F. DEGRUGILLIER ont étudié l'électrolyse de dissolutions pures d'acide orthophtalique, d'acide métaphtalique et d'acide paraphtalique à l'aide de courants faibles (5 à 15 mA.). Ils ont constaté qu'à l'anode il y a toujours un dégagement de CO et d'O; ils n'ont jamais trouvé de CO^2, pas même en dissolution dans la liqueur. Ils ont constaté en outre qu'il y a toujours production de quinones diverses et régénération de la plus grande partie de l'acide électrolysé. De leurs expériences, ils concluent que l'eau de la dissolution est ionisée dans la proportion de $1^{mol},8$ pour 1 molécule d'acide ionisé, et que dans un litre, contenant $0^{g},500$ d'acide phtalique ionisé, il y a $0^{gr},097$ d'eau également ionisée.

M. A JOUNIAUX synthétise les résultats qu'il a obtenus dans ses études sur la variation avec la température des poids moléculaires des éléments chimiques et formule les conclusions générales auxquelles il est arrivé.

Il montre en particulier que : 1° Les variations du poids moléculaire avec la température sont dues à une polymérisation atomique présentant ce caractère d'être endothermique; 2° les molécules n'ont qu'une zone de stabilité limitée.

Ces résultats généraux feront l'objet d'un mémoire qui paraîtra dans le *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 22 MAI 1925.

Présidence de M. GRIGNARD, président.

MM. LOCQUIN et HEILMANN signalent la facilité avec laquelle les cétones α-hydroxylées $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>C(OH)-CO-CH^3$ dont le mode de préparation a été indiqué antérieurement (*C. R.*, 1923, t. **176**, p. 516) sont transformées en *acides α-hydroxylés* $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>C(OH)-COOH$ par action des hypochlorites ou hypobromites alcalins. Bien que ce mode opératoire soit basé sur un principe connu, il n'en constitue pas moins un procédé particulièrement avantageux complétant heureusement les autres méthodes générales d'obtention des acides hydroxylés de ce genre.

C'est ainsi qu'ont été obtenus :

1° *L'acide α-hydroxy-dipropylacétique* $(C^3H^7)^2{=}C(OH)-COOH$ fondant à 80° avec un rendement intégral à partir de l'hydroxycétone $(C^3H^7)^2{=}C(OH)-CO-CH^3$.

Son *éther méthylique* qui n'avait pas encore été décrit bout à 83-84° sous 10 mm.;

2° *L'acide tétraméthylactique* $\begin{matrix}(CH^3)^3{\equiv}C\\CH^3\end{matrix}\!>C(OH)-CO^2H$ avec un

R^t intégral à partir de l'hydroxycétone $\overset{(CH^3)^3\equiv C}{CH^3}>C(OH)\cdot CO\text{-}CH^3$.

Cet acide qui fond à 141° a déjà été obtenu par Richard et Langlais par saponification dans des conditions particulières de la cyanhydrine correspondante;

3° *L'acide α-hydroxy-méthylpropylacétique* $\frac{C^3H^7}{CH^3}>C(OH)\text{-}COOH$

avec un R^t de 70 0/0 à partir de l'hydroxycétone $\frac{C^3H^7}{CH^3}>C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3$.

Cet acide, jusqu'alors inconnu, bout à 127-128° sous 10 mm. Son *éther méthylique* bout à 65-66° sous 15 mm. et son *éther éthylique* à 68° sous 9 mm.

M. Locquin, au nom de M. Heilmann et au sien, fait également part des premiers résultats obtenus dans la déshydratation des cétones α-hydroxylées $\frac{R}{R'}>C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3$ par l'action de P^2O^5 en milieu benzénique ou bien par catalyse sur Al^2O^3 à 280-300° mais mieux encore au moyen de l'acide sulfurique réel employé à froid.

Ces divers traitements donnent lieu à la formation de composés cétoniques non satnrés résultant de l'arrachement de 1 mol. d'eau sur 1 mol. de cétone hydroxylée mais quand on traite ces produits de déshydratation par la semicarbazide on obtient dans chaque cas deux *véritables* semicarbazones isomères séparables par cristallisation fractionnée et facilement hydrolysables par les acides étendus à l'ébullition qui mettent en liberté les cétones correspondantes.

Les cétones ainsi régénérées des semicarbazones isomères présentent entre elles de légères différences dans leurs propriétés physiques et chacune d'elles retraitées par la semicarbazide redonne *exclusivement* la semicarbazone dont elle dérive.

Ainsi, la cétone hydroxylée $(C^2H^5)^2=C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3$ donne par déshydratation un composé cétonique non saturé en $C^7H^{12}O$ qui, brut, fournit deux semicarbazones de même composition en $C^8H^{15}ON^3$ mais fondant l'une à 201° et l'autre à 161°. De la semicarbone qui fond à 201° on régénère une cétone en $C^7H^{12}O$ ($Eb_{747} = 150°$; $d_4^{12} = 0,8718$; $n_D^{12} = 1,4593$; $R_m = 35,13$) redonnant *uniquement* cette semicarbazone fondant à 201° tandis que de la semicarbazone qui fond à 161° on régénère une cétone isomère de la précédente ($Eb_{747} = 153\text{-}154°$; $d_4^{11} = 0,8789$; $n_D^{11} = 1,4553$; $R_m = 34,57$) redonnant uniquement cette semicarbazone fondant à 161°.

De même, en partant de la cétone hydroxylée $(C^3H^7_n)^2=C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3$, on obtient par déshydratation un composé cétonique en $C^9H^{16}O$ fournissant une semicarbazone en $C^{10}H^{19}ON^3$ fondant à 140-142° et une autre, isomère de la précédente, fondant à 110° puis à 121° après séchage à l'étuve.

De la semicarbazone fondant à 140-142° on régénère une cétone en $C^9H^{16}O$ ($Eb_{11} = 71°$; $d_4^{11,5} = 0,8620$; $n_D^{11} = 1,4563$; $R_m = 44,18$) redonnant *seulement* cette même semicarbazone fondant à 140-142° tandis que de la semicarbazone fondant à 110-(121°) on régénère une cétone isomère de la précédente ($Eb_{11} = 74°$; $d_4^{11} = 0,8668$;

$n_D^{11} = 1,4573$; $R_m = 44,02$) redonnant *uniquement* cette même semi-carbazone fondant à 110-(121°).

Les auteurs croient se trouver en présence de cas de stéréoisomérie concernant les cétones non saturées elles-mêmes. Toutefois les tentatives en vue de démontrer qu'il en est bien ainsi, en particulier l'action des hypochlorites ou hypobromites alcalins, n'ayant pas encore permis d'arriver à une conclusion nette, les expériences sont continuées.

M. Seyewetz fait une conférence très intéressante et documentée *sur le rôle des matières colorantes dans les progrès de la photographie.*

Cette conférence sera publiée *in-extenso* dans le *Bulletin.*

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 28 MAI 1925.

Présidence de M. Guntz, *président*

M. Guntz adresse un souvenir ému à la mémoire d'Albin Haller, fondateur de l'Institut chimique de Nancy.

MM. A. Guntz et F. Benoit exposent les résultats de quelques analyses de minéraux lithinifères silicates (lépidolithes) et phosphatés (amblygonites).

Ils indiquent notamment les méthodes employées pour la séparation et le dosage des 3 métaux alcalins.

Une note sur ce sujet paraîtra prochainement au *Bulletin.*

M. Peignier expose au nom de M. Vavon et au sien des recherches faites en vue de l'étude comparée du bornéol et de l'isobornéol, ainsi que de leurs éthers, et développe spécialement deux nouvelles préparations de l'isobornéol : 1° A partir du chlorhydrate de pinène; 2° à partir du camphre.

1° Le magnésien du chlorhydrate de pinène droit oxydé à basse température conduit à un mélange à parties quasi égales de bornéol droit et d'isobornéol gauche. Ce mélange est transformé en dérivé sodé, puis en phtalate acide, qui est soumis à une *saponification partielle.* Le phtalate de bornyle se saponifiant beaucoup plus vite que son isomère, on obtient ainsi un mélange riche en phtalate d'isobornyle, qu'on achève de purifier par cristallisation dans l'alcool aqueux.

2° L'hydrogénation catalytique du camphre, quoique difficile, peut être réalisée par le noir de platine en milieu acétique. Il se fait un mélange d'alcools contenant environ 9/10 d'isobornéol et 1/10 de bornéol; mais à cette première réaction se superpose une hydrogénation de l'isobornéol en carbure saturé $C^{10}H^{18}$. Si on arrête l'opération après avoir fixé $1^{mol},1/3$ d'hydrogène, on obtient le mélange d'alcools avec un rendement d'environ 70 0/0. On peut en extraire l'isobornéol par simple cristallisation du phtalate.

L'isobornéol obtenu à partir du pinène d'Alep est un peu moins actif que celui provenant du camphre :

$[\alpha]_{578} = -31°$ au lieu de $[\alpha]_{578} = -35°20'$ (mesures faites dans l'alcool à la concentration de 5 0/0). Ceci semble indiquer une légère racémisation du pinène d'Alep, fait déjà signalé par MM. Dupont et Desalbres, puis par M. Delépine.

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 28 MARS 1925.

Présidence de M. CLARENS, *président*.

M. SALAUZE expose les résultats obtenus par électrolyse de divers acétates en solution dans l'alcool méthylique. Une étude détaillée de ces électrolyses paraîtra dans le *Bulletin* de la Société Chimique.

M. G. BRUS expose, en son nom et en celui de M. LEGENDRE, les résultats de leurs recherches sur la chloruration du pinène. Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

M. CAMPARDOU présente une modification du tube capillaire classique destiné à l'alimentation des tubes à catalyse. Cet appareil, dont la description sera donnée dans le *Bulletin*, comporte un petit siphon renversé, qui tend à supprimer les causes habituelles d'obstruction.

M. MAILHE a étudié la décomposition des chlorures d'acides au contact des catalyseurs métalliques. On sait qu'il y a une relation étroite entre ces corps et les aldéhydes. Or, ces dernières se dédoublent au contact du nickel ou du cuivre divisé en oxyde de carbone et carbures forméniques :

$$RCOH = CO + RH.$$

On pouvait penser que les chlorures se comporteraient de même et donneraient la réaction :

$$RCOCl = CO + RCl.$$

Si cette décomposition devait avoir lieu d'une manière normale pour les chlorures d'acides aryliques, en raison de la stabilité des chlorures aromatiques, elle devait se compliquer, dans le cas des chlorures d'acides aliphatiques, par suite du dédoublement des chlorures forméniques en HCl et carbures éthyléniques. En effet, les chlorures d'isovaléryle, d'isobutyrile, de propionyle, se dédoublent au contact de nickel divisé à 120° en oxyde de carbone, carbures éthyléniques et acide chlorhydrique :

$$C^nH^{2n+1}COCl = CO + HCl + C^nH^{2n}.$$

Il y a formation accessoire pour les termes élevés d'une petite quantité de carbures éthyléniques inférieurs, de méthane et d'hydrogène.

Le chlorure d'acétyle donne surtout de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène avec dépôt de charbon.

Le chlorure de benzoyle se scinde en oxyde de carbone et chlorure de phényle, avec formation d'une petite quantité de dibenzoyle, fondant à 90°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 63. — **Étude physico-chimique de quelques synthèses organiques**; par **Camille MATIGNON.**

(28.5.1925.)

La discussion préalable des problèmes de synthèse chimique es particulièrement intéressante quand il s'agit de systèmes gazeux ; elle permet dans la plupart des cas de prévoir si telle réaction est ou non possible et par suite, elle constitue une étude préliminaire indispensable pour tout essai expérimental.

Je voudrais en montrer ici quelques exemples que j'ai eu l'occasion d'examiner dans un cours que j'ai professé au Collège de France en 1919-1920 sur l'*Application des équilibres chimiques aux réactions industrielles.*

L'étude de la statique d'une réaction permet en effet de prévoir, au moins d'une façon approchée, quelle serait la pression d'équilibre des corps obtenus en fonction de la pression de chacun des produits du système initial. Si cette pression d'équilibre est fort grande, on peut être assuré que cette réaction est dans le domaine du possible, si elle est fort petite, la réaction ne pourra être réalisée. Comme les formules d'équilibre ne donnent en général que des résultats approchés, les conclusions seront bien nettes avec des systèmes fortement accentués dans le sens de la possibilité ou de l'impossibilité; pour ceux qui conduiraient à la limite des pressions d'équilibre pratique, on ne pourra rien conclure de certain et l'expérience seule permettra de répondre.

La formule d'équilibre fait intervenir les facteurs suivants : 1° La différence entre le nombre des molécules de l'état initial et de l'état final, chiffre sur lequel aucune erreur ne peut être commise; 2° les constantes chimiques de chacune des molécules, c'est par sa constante que chaque corps manifeste son action individuelle, mais, comme en fait les constantes ne s'éloignent pas beaucoup de la moyenne 3, l'expression correspondante est presque indépendante de la nature des corps réactionnels et des corps formés; 3° la chaleur de réaction. Ce dernier facteur est de beaucoup le plus important, c'est à lui surtout qu'appartient le rôle décisif.

Il importe donc de connaître cette chaleur avec une précision

suffisante ; certes, il serait inutile de faire intervenir des précisions extrêmement poussées, car les formules d'équilibre comportent en elles-mêmes, par leur caractère approché, un degré d'imprécision qui rendrait illusoire l'emploi de valeurs obtenues en mettant en œuvre les moyens de mesure les plus perfectionnés. Toutefois en thermochimie, on a constaté plusieurs fois que des erreurs grossières avaient été commises dans la mesure de quantités de chaleur effectuées par des chercheurs inexpérimentés. L'emploi de telles données conduirait nécessairement à des conclusions fausses.

Quelle est la précision sur laquelle on peut compter dans l'évaluation des chaleurs de réaction?

Les chaleurs de formation des corps organiques sont généralement déterminées par l'emploi de la bombe calorimétrique. J'ai montré que la méthode de la bombe (1) donnait pour les chaleurs de combustion une précision qui n'était pas inférieure à 1/500; j'ai d'ailleurs indiqué que deux échantillons d'un même corps qui donnaient les mêmes chiffres à l'analyse organique pouvaient fournir des chaleurs de combustion nettement différentes et, comme conclusion, j'ai insisté sur la nécessité de pousser très loin la purification des corps pour pouvoir profiter de la sensibilité de la méthode.

Ces conclusions de mes premières recherches sur les chaleurs de combustion se sont trouvées revérifiées après coup par les études ultérieures de Stohmann qui, opérant avec des corps purs, a repris certaines de mes déterminations antérieures, une dizaine, et trouvé des valeurs qui concordent avec les miennes et présentent des écarts qui ne dépassent pas 1/500 à 1/800.

Pour des molécules qui ne sont pas trop grosses, comme celles des corps dont nous allons nous occuper, les chaleurs de combustion déterminées comme il convient, sont connues avec une erreur bien inférieure à une calorie, cette même erreur se reporte sur les chaleurs de formation complémentaires des précédentes. Les chaleurs de réaction elles-mêmes ne comportent pas une erreur s'éloignant beaucoup de une à deux calories quand le nombre des corps réagissants n'est pas bien grand, comme dans les exemples qui seront envisagés. L'ordre de ces erreurs s'évalue facilement quand on calcule l'énergie calorifique mise en jeu dans le passage d'un même état initial à un même état final par deux ou plusieurs voies différentes. J'ai eu l'occasion de réaliser aussi un grand nombre de fois ces comparaisons qui m'ont toujours fourni des écarts ne dépassant pas 1 à 2 calories.

La chaleur de combustion des principaux termes gazeux placés à la base de la chimie organique ont été mesurés par Berthelot et moi (2) en 1893. C'est ainsi que nous avons opéré avec les gaz hydrogène, oxyde de carbone, méthane, éthylène, éthane, propane, propylène, allylène, triméthylène, en déterminant à la fois la masse de gaz initial par la mesure de ses caractéristiques: volume, température, pression, et par la masse du gaz carbonique résultant de la

(1) *Ann. chim.* (6), 1893, t. 28, p. 73.
(2) *Ann. chim.* (6), 1893, t. 30, p. 547.

combustion, les deux modes opératoires permettant à la fois un contrôle et la mesure des erreurs. Ces longues expériences qui rappellent celles de Regnault sur la densité des gaz, ont fourni des données qui, jointes à celles de l'alcool et des premiers termes des acides (1), ont servi depuis de base à tous les calculs d'énergie calorifique mis en jeu dans les appareils industriels.

I. — *Synthèse de l'alcool méthylique.*

Discutons *à priori* le problème de la formation de l'alcool méthylique à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

La réaction de formation est :

$$CO + 2H^2 = H\text{-}CH^2OH + 27^{cal},2$$

Avec les valeurs suivantes : $26^{cal},1$ et $53^{cal},8$ pour les chaleurs de formation de l'oxyde de carbone et de l'alcool méthylique gazeux, la chaleur de réaction est de $29^{cal},2$. Les constantes chimiques des trois corps gazeux sont 3.6, 2.2 et 3.7. Cette dernière qui n'est pas déterminée a été évaluée d'une façon approchée par comparaison avec celle de son homologue l'alcool éthylique : 4.1. Appelons p_1, p_2 et x les pressions des trois corps à l'équilibre mesurées en atmosphères, nous aurons :

$$K = \frac{p_1 \times p_2^2}{x}$$

K étant défini par la formule classique :

$$\log = -\frac{27.200}{4.57\,T} + 3.50 \log T + 4.3$$

Déterminons les valeurs de x, pressions d'équilibre théoriques en alcool méthylique à diverses températures.

Le tableau suivant fournit les résultats du calcul :

t	T	K	p_1	p_2	x
227°	500°	70	50	50	1.8×10^3
»	»	»	50	100	7×10^3
»	»	»	1	1	1/70
»	»	»	1	2	1/17
»	»	»	66	132	1.6×10^4
327	600	10^4	50	50	12.5
»	»	»	50	100	50
»	»	»	1	1	$1/10^4$
»	»	»	1	2	$1/10^4$
427	700	6×10^5	50	50	0.2
»	»	»	50	100	0.8

La formule qui nous sert pour effectuer ces calculs ne peut donner que des résultats approchés, il ne faut donc considérer dans les valeurs précédentes que leur ordre de grandeur. Si la pression

(1) *Ann. chim.* (6), 1892, t. **27**, p. 310.

théorique de l'alcool méthylique est fort grande, 18×10^3 par exemple, on pourra considérer comme certainement possible la réaction, si, au contraire, la valeur de x est très faible, comme 1/104 on pourra conclure au contraire que l'alcool méthylique n'apparaîtra jamais dans la réaction effectuée sous la seule influence de l'énergie calorifique et en dehors de toute intervention d'énergie étrangère (actions électriques, radiations chimiques, rayonnements des corps radioactifs, rayons X, rayons ultra-violets, etc.)

Quand les valeurs de x se rapprochent de la pression atmosphérique, les formules sont en général trop infidèles pour pouvoir tirer des conclusions fermes, l'expérience seule permet de répondre.

De l'examen du tableau suivant nous pourrons déduire que la production d'alcool méthylique est théoriquement possible à 227° avec des pressions respectives en hydrogène et oxyde de carbone de 50 atmosphères. A 327°, la réaction sera encore possible avec les mêmes pressions ou des pressions plus élevées, tandis qu'à la pression atmosphérique, l'alcool méthylique n'apparaîtra pas. A 427°, on sera dans de mauvaises conditions et l'alcool ne pourrait être mis en évidence sans doute à l'état de traces, que sous des pressions extrêmement élevées.

Une autre conséquence se dégage de la comparaison de ces nombres; c'est que les pressions d'équilibre en alcool diminuent rapidement quand les autres conditions restant les mêmes, la température s'élève.

Ainsi donc on peut dès maintenant affirmer qu'il sera possible de faire de l'alcool méthylique sous pression en opérant à température assez basse.

Le problème expérimental consiste maintenant à trouver par tâtonnement les catalyseurs qui joueront ce double rôle : 1° D'orienter le mélange réactionnel dans la direction de la formation de l'alcool méthylique; 2° d'abaisser la température de réaction suffisamment pour qu'elle soit réalisable dans la zone qui ne dépasse guère 350°.

Pour un catalyseur donné, il y aura une température optima de rendement en alcool, car au-dessous de cette température, si la réaction est activée par un état d'équilibre comportant une plus grande quantité d'alcool, par contre la vitesse de réaction se trouve retardée par suite de l'abaissement de température, la vitesse résultante se trouve diminuée; aux températures plus élevées, c'est cette fois l'élévation de température qui tend à accélérer la réaction mais cette accélération est plus que compensée par le ralentissement, conséquence de l'abaissement de la limite.

En résumé, nous sommes en présence d'une réaction réalisable sous pression et à basses températures, réaction qui est d'ailleurs particulièrement sensible aux variations de température.

Est-il possible de préparer d'autres alcools? J'examinerai rapidement le problème et les problèmes suivants, et me contenterai de fournir les résultats du calcul, laissant au lecteur le soin de tirer toutes les conclusions.

Envisageons donc l'équation de formation de l'alcool éthylique :

$$2CO + 4H^2 \rightleftarrows C^2H^6O + H^2O + 65^{Cal},7$$

Chaleur de formation :

	Cal	
CO................	26,1	Berth. et Matig.
H^2O...............	58,1	—
C^2H^6O.............	59,8	—

Si p_1, p_2, x sont les pressions d'équilibre (évaluées en atm.) pour CO, H^2, C^2H^6O (H^2O a la même pression que C^2H^6O), nous aurons en tenant compte des constantes chimiques (H^2O, 3.7; C^2H^6O, 4.1) :

$$K = \frac{p_1^2 p_2^4}{x^2} \qquad K_1 = \frac{p_1 p_2^2}{x}$$

$$\log K = 2 \log K_1 = -\frac{65.700}{4.57\,T} + 7 \log T + 8.2$$

Le calcul permet d'établir le tableau suivant :

t	T	K	p_1	p_2	x
227°	500°	1/7	1	1	7
»	»	»	20	40	2.2×10^5
»	»	»	50	50	8.75×10^5
»	»	»	50	100	3.5×10^6
327	600	10^2	1	1	$1/10^2$
»	»	»	1	2	1/25
»	»	»	20	40	320
»	»	»	50	50	1.25×10^3
»	»	»	50	100	5×10^3
»	»	»	60	120	8.6×10^3
427	700	4×10^3	20	40	8
»	»	»	50	50	31
»	»	»	50	100	125
»	»	»	60	120	216

Aux environs de 227°, la réaction sera peut-être possible aux pressions avoisinant la pression atmosphérique, en tous cas, elle doit bien marcher sous pression, de même qu'aux environs de 300° et même au delà avec des pressions suffisantes.

Le même alcool peut aussi se former à partir de l'alcool méthylique avec formation simultanée d'eau comme précédemment. Cette équation est d'ailleurs la résultante des deux précédentes :

$$\underset{p_1}{HCH^2OH} + \underset{p_2}{CO} + \underset{p_3}{2H^2} = \underset{x}{C^2H^6O} + \underset{x}{H^2O} + 38^{Cal},5$$

A 500° (227°), on trouve par exemple :

t	T	p_1	p_2	p_3	x
227°	500°	1	50	50	1.5×10^4
»	»	1	1	1	4.2×10

D'une façon générale en tenant compte des lois de l'homologie relatives à l'énergétique; on aura sensiblement :

$$C^nH^{2n+1}OH + CO + 2H^2 \rightleftarrows C^nH^{2n+1}CH^2OH + H^2O + 38^{Cal},5$$

même équation que la précédente et, par conséquent se réalisant sensiblement dans les mêmes conditions.

Il n'est donc pas douteux qu'il sera possible d'obtenir ainsi quelque jour la synthèse méthodique des principaux termes de la série des alcools normaux car, tout ce qui est dans le domaine du possible sera réalisé quelque jour. On ne peut pas d'ailleurs tirer parti des équations précédentes pour décider quels sont les systèmes les plus stables et ceux qui se formeront de préférence. Les formules approchées précédentes ne comportent pas une précision suffisante et sont incapables de fournir de tels renseignements.

L'expérience seule permettra de reconnaître que certains alcools se formeront de préférence aux autres dans certaines conditions ; la modification de quelques-unes de ces conditions pouvant d'ailleurs complètement inverser ces rapports.

II. — *Aldéhydes, acétones.*

L'emploi simultané de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone permet par un simple jeu de formules de concevoir la formation de tous les corps ternaires.

Considérons, par exemple, un corps de formule générale $C^mH^{2n}O^p$, supposons $p < m$ ce qui sera le cas le plus fréquent, nous aurons :

$$mCO + (n + m - p)H^2 = C^mH^{2n}O^p + (m - p)H^2O$$

Avec $p > m$:

$$pCO + (n + 2p - 2m)H^2 = C^mH^{2n}O^p + (p - m)CH^4$$

on peut même concevoir d'autres équations plus compliquées conduisant au même résultat :

$$xCO + yH^2 = C^mH^{2n}O^p + zH^2O + tCH^4$$

Les trois équations suivantes à 4 inconnues comportent une infinité de solutions :

$$x = m + t$$
$$x = p + z$$
$$y = n + z + 2t$$

Si même on introduisait encore de l'acide carbonique dans le 2e terme de l'équation, corps dont l'existence à basse température, ne paraît pas incompatible avec les trois autres, on aurait cette fois 5 inconnues avec trois équations, l'indétermination serait encore plus grande.

Voyons d'abord si la formation des aldéhydes et des cétones est dans le domaine de la possibilité.

Aldéhyde formique. — Pour l'aldéhyde formique nous avons l'équation de formation très simple à partir du gaz à l'eau :

$$\underset{p_1}{CO} + \underset{p_2}{H^2} \rightleftarrows \underset{x}{H\text{-}CHO} \text{ gaz.} - 0^{Cal},7$$

avec le nombre de — $25^{cal},4$ déterminé par M. Delépine pour la chaleur de formation de l'aldéhyde gazeux.

L'instabilité de ce corps qui ne permet pas l'emploi de la bombe a obligé M. Delépine à déduire cette valeur de plusieurs déterminations calorimétriques :

1° Chaleur de formation de l'hexaméthylénamine à l'état solide et dissous :

Cal	Cal
— 26,73 sol.	— 21,93 diss.
— 26,09 sol.	— 21,3 diss.

2° Chaleur de transformation de l'aldéhyde dissous en hexaméthylénamine par l'ammoniaque :

$$6CH^2O \text{ diss.} + 4NH^3 \text{ diss.} = C^6H^{12}N^4 \text{ diss.} + 6H^2O + 66,^{Cal}4$$

3° Chaleur de dissolution de l'aldéhyde gazeux $+ 15^{cal},0$.

On en déduit pour la chaleur de formation $25^{cal},4$ en adoptant $-21^{cal},3$ pour la chaleur de formation de l'hexaméthylénamine dissoute. A la vérité ce nombre s'écarte considérablement de la chaleur de formation prévue d'après les lois de l'homologie. C'est là d'ailleurs une particularité qui est générale pour tous les premiers termes des séries homologues, particularité en relation avec des propriétés physiques et chimiques un peu spéciales pour ces premiers termes. Toutefois dans le cas du formol, l'écart dépasse de beaucoup les écarts habituels.

L'examen et la discussion des opérations thermochimiques effectuées avec beaucoup de soin par M. Delépine ne permettent pas d'entrevoir la possibilité d'une erreur sérieuse et ce nombre ne peut être entaché que des erreurs résultant de la complexité de sa détermination. Nous devons donc admettre son exactitude à 2 calories près.

$$K = \frac{p_1 \times p_2}{x} \qquad \log K = \frac{700}{4.57\,T} + 1.71 \log T + 2.8$$

en admettant 3 pour la constante chimique du formol on obtient par le calcul les résultats suivants :

t	T	K	p_1	p_2	x
227°	500°	64×10^7	1/2	1/2	$1/2.5 \times 10^{-8}$
»	»	»	50	50	$1/2.5 \times 10^{-4}$
»	»	»	200	200	6×10^{-4}
527	800	10^8	1	1	1^{-8}
»	»	»	50	50	$1/4 \times 10^{-5}$

Il résulte nettement de l'examen de ces nombres l'impossibilité de réaliser cette synthèse.

En admettant même une erreur de 5 cal. dans le sens qui aurait comme effet de faciliter la formation du formol, le calcul montre qu'on ne pourrait jamais obtenir dans les conditions les plus favorables que des traces de formol.

Cette réaction a fait autrefois l'objet d'études variées, car il eût été intéressant de produire ainsi le formol à partir du gaz à l'eau ; cet aldéhyde a des applications de plus en plus nombreuses comme

antiseptique, dans la préparation de certaines matières colorantes et surtout comme agent de condensation avec bon nombre de substances comme la caséine, les phénols, etc., pour engendrer des matières plastiques.

Je connais pour ma part deux sociétés industrielles où cet essai de synthèse a été étudié pendant des années, avant guerre, à la pression atmosphérique, en faisant varier la température, le catalyseur, sans obtenir de résultats. Ces essais eussent pu être évités si cette petite étude préliminaire avait été faite; car sous la pression atmosphérique, l'insuccès complet est certain :

Acétone :

$$\underset{p_1}{3CO} + \underset{p_2}{5H^2} \rightleftarrows \underset{x}{CH^3COCH^3} + \underset{2x}{2H^2O} + 96^{Cal},7$$

Le calcul donne :

t	T	p_1	p_2	x
227°	500°	1	1	4.5×10^2
»	»	1	5/3	10^3
»	»	50	50	1.5×10^7
327	600	1	1	1.1
»	»	50	50	3.8×10^4
»	»	50	5/3 (50)	8.9×10^4

La formation synthétique de l'acétone à partir de ses deux gaz est donc possible.

III. — *Acides.*

Acide acétique :

$$\underset{p_1}{2CO} + \underset{p_2}{2H^2} \rightleftarrows \underset{x}{CH^3CO^2H} + 55^{Cal},1$$

t	T	p_1	p_2	x
227°	500°	1	1	6.7×10^2
»	»	50	50	4×10^4
527	800	1	1	1.2×10^{-7}
»	»	50	50	3×10^{-1}

Un catalyseur actif à basse température doit fournir la solution du problème.

Acide propionique :

$$\underset{p_1}{CH^3CO^2H} + \underset{p_2}{CO} + \underset{p_3}{2H^2} \rightleftarrows \underset{x}{C^2H^5CO^2H} + \underset{x}{H^2O} + 35^{Cal},2$$

t	T	p_1	p_2	p_3	x
227°	500°	1	1	1	50
»	»	1	50	50	2.5×10^3

On voit donc qu'il sera possible d'obtenir ainsi les acides à basse température dans des conditions où ces acides sont stables.

IV. — *Synthèse à partir de l'éthylène.*

L'éthylène, gaz résiduel de certaines opérations de pyrogénation,

comme dans la préparation du coke, tend à être utilisé maintenant comme matière première pour la synthèse de l'alcool :

$$C^2H^4 + H^2O \text{ gaz.} = C^2H^6O \text{ gaz.} + 16^{Cal},3$$

Cette opération, qui permet le transport de l'éthylène, est une mauvaise opération énergétique, elle alourdit le produit par l'addition d'un corps inerte d'eau et de plus elle diminue l'énergie disponible de $16^{cal},3$ par molécule d'éthylène.

On conçoit donc qu'il y ait, au point de vue de l'obtention de carburants, beaucoup mieux à faire.

Discutons le problème de la formation de carbures saturés à partir de l'éthylène et de l'hydrogène.

Butane ;

$$\underset{p_1}{2C^2H^4} + \underset{p_2}{H^2} \rightleftarrows \underset{x}{C^4H^{10}} + 64^{Cal},2$$

On a admis pour les carbures d'hydrogène dont la constante chimique n'a pas été déterminée, la valeur moyenne 3.

t	T	p_1	p_2	x
227°	500°	1	1	10^{13}
»	»	50	50	1.2×10^{18}
527	800	1	1	10^2
»	»	50	50	1.25×10^7

La réaction sera facile, elle n'exigera même pas l'intervention de la pression.

Hexane :

$$\underset{p_1}{3C^2H^4} + \underset{p_2}{H^2} \rightleftarrows \underset{x}{C^6H^{14}} + 95^{Cal},8$$

t	T	p_1	p_2	x
227°	500°	1	1	10^{18}
»	»	50	50	4×10^{22}
527	800	1	1	6.3×10^2
»	»	50	50	4×10^7

On conçoit donc, avec des catalyseurs appropriés, la génération facile des carbures d'hydrogène saturés à partir de l'éthylène et par suite la production de carburants légers.

Acétone. — L'intervention simultanée de l'oxyde de carbone et du gaz à l'eau permettra aussi d'obtenir des composés ternaires, prenons comme exemple l'acétone :

$$\underset{p_1}{C^2H^4} + \underset{p_2}{CO} + \underset{p_3}{H^2} \rightleftarrows \underset{x}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3} + 44^{Cal},0$$

t	T	p_1	p_2	p_3	x
227°	500°	1	1	1	5×10^4
»	»	50	50	50	6×10^9
527	800	1	1	1	$1,5 \times 10^{-3}$
»	»	50	50	50	25

L'endothermicité de l'éthylène lui donne une faculté de combinaison remarquable. A basse température, on devra réaliser ainsi la synthèse de l'acétone sans intervention de la pression.

Alcool propylique :

$$\underset{p_1}{C^2H^4} + \underset{p_2}{CH^4O} \rightleftarrows \underset{x}{C^3H^8O} + 28^{Cal},9$$

t	T	p_1	p_2	x
227°	500°	1	1	8×10^5
»	»	50	1	4×10^7
527	800	1	1	6.3
»	»	50	1	3×10^2

Donc ici encore possibilité.

L'éthylène comme cela a déjà été signalé, peut être engendré d'ailleurs à partir des constituants du gaz à l'eau :

$$2CO + 4H^2 \rightleftarrows C^2H^4 + 2H^2O + 49^{Cal},4$$

V. — *Synthèses à partir du méthane.*

Le méthane est une matière première abondante dont on n'a pas tiré jusqu'ici le meilleur parti.

L'une des premières applications, celle que j'ai envisagée depuis longtemps et vers laquelle j'avais engagé les Américains à s'orienter, n'a jamais été réalisée jusqu'ici. Les champs de méthane américains présentent l'inconvénient de s'épuiser assez rapidement, néanmoins une usine s'établissant au milieu d'une région riche en méthane pourrait s'alimenter longtemps en matière première par un développement convenable des canalisations.

Pour la synthèse de l'ammoniaque, on prépare le gaz hydrogène à partir de l'eau et du charbon en s'efforçant, en réalité, de se rapprocher le plus possible de la réaction :

$$C + 2H^2O = CO^2 + 2H^2$$

ce résultat étant obtenu d'ailleurs en deux phases :

$$C + H^2O = CO + H^2$$

$$CO + H^2O = CO^2 + H^2$$

Si l'on substitue dans ces réactions le méthane au charbon, on entrevoit la production d'une quantité double d'hydrogène :

$$CH^4 + 2H^2O = CO^2 + 4H^2$$

La réaction pourrait se passer en deux phases :

$$CH^4 + H^2O = CO + 3H^2$$

et $$CO + H^2O = CO^2 + H^2$$

La première :

$$CH^4 + H^2O \rightleftarrows CO + 3H^2 - 50^{Cal},9$$
$$p_1 \quad p_2 \quad x$$

conduit aux résultats suivants :

t	T	p_1	p_2	x	$3x$
527°	800°	1/2	1/2	1	3
1027	1300	1/2	1/2	28	84
1227	1500	1/2	1/2	45	135

On voit qu'aux températures élevées il sera possible, sous la pression atmosphérique, d'obtenir des mélanges ne renfermant plus que de petites quantités de méthane, pourvu que la réaction soit suffisamment activée.

On devra ensuite remplacer CO par son volume d'hydrogène, comme on le fait pour le gaz à l'eau.

La réaction blocale avec formation d'acide carbonique, qui ne peut être stable qu'aux basses températures, n'est pas réalisable à ces basses températures.

D'après M. H. Muraour, Bergius préparerait ainsi l'hydrogène nécessaire à ses réactions d'hydrogénation à partir du méthane formé en abondance lors de l'hydrogénation. Les gaz de la réaction contiennent souvent, en effet, près de 50 0/0 de méthane.

Au point de vue de la synthèse, le méthane présente l'inconvénient d'avoir une formation exothermique, il en résulte qu'il est moins actif pour la synthèse.

Par exemple les réactions :

$$CH^4 + CO + H^2 \rightleftarrows C^2H^6O + 14^{Cal},8$$

$$2CH^4 = C^2H^6 + H^2 - 14^{Cal},5$$

ne sont pas pratiquement réalisables.

VI. — *Synthèses des corps azotés quaternaires.*

L'introduction du gaz ammoniac dans les mélanges gazeux précédents permettra de passer à la synthèse des composés quaternaires.

Des discussions semblables permettront d'examiner *à priori* les chances de succès.

Je rappelle à ce sujet que dès 1903, en me laissant guider par des considérations thermochimiques, j'avais fait la synthèse de l'aniline à partir de l'éthylène et de l'ammoniaque en employant comme catalyseur le chlorure d'aluminium (1) :

$$C^2H^4 + NH^3 \rightleftarrows C^2H^5NH^2 + 22^{Cal},8$$

La synthèse industrielle de l'alcool méthylique en orientant les chercheurs vers la synthèse des corps organiques à partir des gaz

(1) *Notice sur mes travaux scientifiques*, Paris 1907.

simples, CO, H^2, avec intervention de hautes pressions et recherche de catalyseurs appropriés, fait désormais pénétrer la chimie organique dans une voie nouvelle, que la théorie prévoit devoir être féconde. La mise en œuvre du gaz ammoniac, mis abondamment à la disposition des chimistes par la synthèse, permettra d'étendre encore le champ de cette activité et de pénétrer dans le domaine des composés quaternaires. Le travail expérimental se ramène en somme à la recherche du ou des catalyseurs appropriés à chaque réaction. Comme toutes les réactions possibles sont multiples, on se rend compte qu'il faudra pousser très loin cette étude et trouver des catalyseurs assez délicats pour sélectionner les différentes réactions.

Je crois être le premier à avoir démontré dans mon enseignement du Collège de France, en 1903-1904 (1), comme une conséquence immédiate de la définition cinétique de l'équilibre, que tout catalyseur qui facilite une réaction, facilite également la réaction contraire. De là, peuvent résulter des simplifications dans la recherche de ces catalyseurs, simplifications qui se déduisent de la considération des formules précédentes.

Précisons par quelques exemples :

Soit à étudier les catalyseurs de la réaction :

$$2CO + 2H^2 = CH^3CO^2H$$

il sera plus simple d'étudier la décomposition de l'acide acétique et de rechercher, parmi tous les catalyseurs qui abaissent sa température de décomposition, ceux qui orientent cette décomposition vers la formation de volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone; la réaction se faisant sous la pression atmosphérique.

Il en sera de même pour la réaction synthétique :

$$C^2H^4 + CO + H^2 \rightleftarrows CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$$

il importe de remarquer toutefois que la réaction sera beaucoup moins sensible dans le sens de la décomposition de l'acétone que dans le sens de sa formation, comme cela résulte de l'examen des pressions d'équilibre.

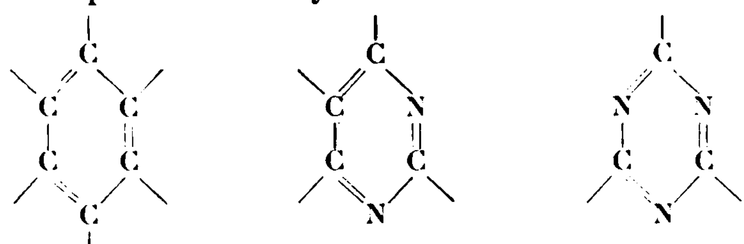
N° 64. — Influence de la constitution chimique sur les propriétés thermiques des mélanges binaires (6e note). Dérivés triaziniques et benzéniques; par M. Paul PASCAL.

(27.5.1925.)

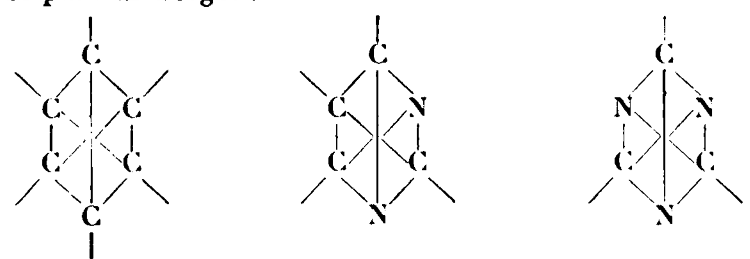
L'identité des propriétés magnétiques des noyaux C^6, C^4N^2, C^3N^3 dans les dérivés benzéniques, β-diaziniques et triaziniques en cyanuriques vient à l'appui de l'analogie des spectres d'absorption dans l'ultra-violet pour faire conclure à l'identité des liaisons interatomiques dans ces trois groupes de composés (2). On peut y

(1) Même notice, 1907, p. 25. Reproduit dans *Chimie et Industrie*, 1921, t. 6, p. 7.
(2) *C. R.*, 1925, t. 179.

admettre la présence d'un noyau bâti sur le modèle de Kékulé :



on se rabattre plutôt sur un schéma à atomes tertiaires du type proposé par Bamberger :



Ces derniers modèles de structure s'accordent mieux en effet avec le relèvement du diamagnétisme moléculaire, qui contraste très nettement avec la forte dépression qu'aurait dû donner l'accumulation des liaisons multiples.

Nous avons cherché d'autres arguments en faveur de l'analogie de ces noyaux, et nous les avons trouvés dans l'étude thermique des mélanges binaires, la faculté de syncristalliser eu toutes proportions étant, comme nous l'avons maintes fois signalé, l'une des conséquences de l'analogie structurale (1).

En fait, l'étude des cinq composés :

Triphénylbenzène....................	$C^6H^3(C^6H^5)^3_{1.3.5}$
Triphényltriazine....................	$C^3N^3(C^6H^5)^3_{1.3.5}$
Méthyldiphényltriazine...............	$C^3N^3H^3_1(C^6H^5)^2_{3.5}$
Benzènetricarboxylate d'éthyle......	$C^6H^3(CO^2C^2H^5)^3_{1.3.5}$
Triazinetricarboxylate d'éthyle.......	$C^3N^3(CO^2C^2H^5)^3_{1.3.5}$

nous a fourni les résultats suivants :

I — Binaires triphénylbenzène-triphénytriazine.

Triazine	Fusion	Triazine	Fusion
0 0/0	172°	47.37 0/0	197–163°5
7.20	170–165°	60	208–182
11.76	167–163,5	66.7	212–194
21.05	162,8 (Cte)	80	221–210
28.57	171–163°	100	232°
36.87	184–163,5		

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1913, t. **13**. p. 151, 207, 877; 1914, t. **15**, p. 451 1921, t. **29**, p. 643.

La courbe représentative I (*fig.* 1) représente un minimum à 162°,8 pour 21 0/0 de triphényltriazine.

II. — Binaires benzènetricarboxylate et triazinetricarboxylate d'éthyle.

Dérivé benzénique	Fusion	Dérivé benzénique	Fusion
0 0/0	166°	62.85 0/0	140-127°
9.09	161-160°	79.3	126,5-126
18.95	157,5-155	81.2	126 (Cte)
31.82	152-149	88	128-126°5
50	147-133	100	133°

La courbe représentative II (*fig.* 1) présente un minimum à 126° pour 81 0/0 de dérivé benzénique.

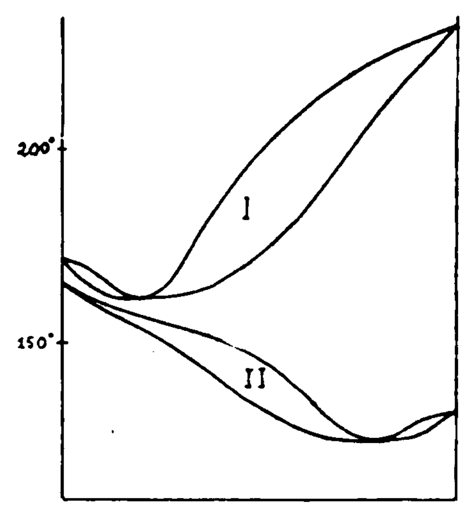


Fig. 1.

III. — Binaires méthyldiphényltriazine et triphényltriazine.

Dérivé triphénylé	Fusion	Dérivé triphénylé	Fusion
0 0/0	110°	50 0/0	213-207°
9.09	142-123°	72.5	222-218
21.05	183-170	88.2	227-224
33.33	202-192	100	232°

La courbe représentatrice III (*fig.* 2) a la forme d'un fuseau continu sans maximum ni minimum ; elle correspond à l'analogie plus complète de constitution des deux constituants du mélange binaire.

IV. — Binaires méthyldiphénytriazine et triphénylbenzène.

Dérivé benzénique	Fusion	Dérivé benzénique	Fusion
0 0/0	110°	60 0/0	142-125°
9.09	102-99°	71.43	153-140
20	98-96	83.37	165-153
33.33	104-97	90.91	169,5-166
41.18	116-97	100	172°

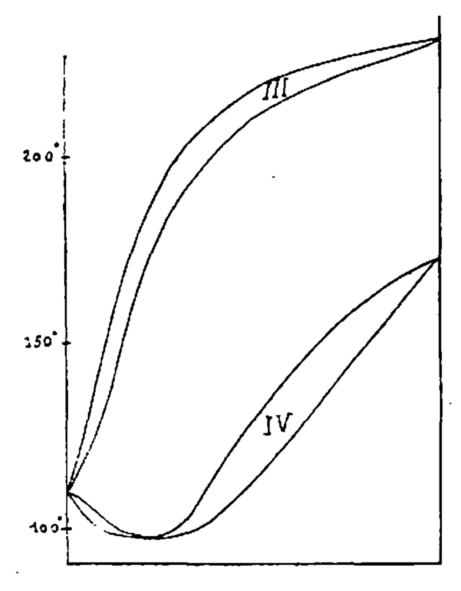


Fig. 2.

La courbe représentative IV (*fig.* 2) présente cette fois un minimum vers 97°, pour 22 0/0 de dérivé benzénique.

La faculté de syncristalliser présentée par les corps précédents prouve qu'à des substitutions identiques correspondent des réseaux cristallins extrêmement voisins dans les deux séries de corps mises en comparaison; elle révèle par suite dans les noyaux correspondants l'existence de symétries, de dimensions et fort probablement d'arrangements atomiques et électroniques analogues. Nos déterminations montrent de plus que l'isomorphisme complet subsiste encore quand on altère légèrement la nature des radicaux substitués

autour des noyaux, puisque le remplacement d'un groupement C^6H^5 par CH^3 ne fait pas perdre la faculté de syncristalliser en toutes proportions.

Par contre, lorsque les différences constitutives et fonctionnelles des radicaux substitués deviennent trop grandes, l'isomorphisme fait place, comme toujours, à l'isodimorphisme. C'est ce qui arrive en particulier pour les binaires des dérivés triphénylés et tricarboxylés. En particulier, on observe :

V. — Binaires triphényltriazine et triazinetricarboxylate d'éthyle.

Triazine	Fusion	Triazine	Fusion
0 0/0	166°	63.50 0/0	214-164°5
9.09	164-162°5	75	218-205
16.66	164-162,5	90	227-222
33.33	198-162,5	100	232°
50	208-162,5		

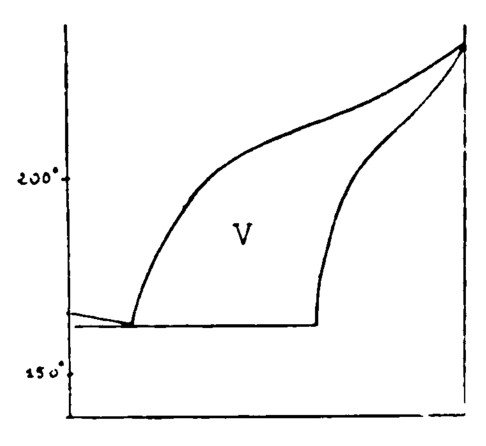


Fig. 8.

A l'isodimorphisme correspond un point eutectique (fig. 8) pour 16 0/0 de triazine, situé à 162°,5; les cristaux mixtes contiennent jusqu'à 63 0/0 de triphényltriazine; il y a donc une forte lacune de miscibilité.

En résumé nous avons, du même coup, accumulé de nouvelles raisons de considérer comme identiques les liaisons interatomiques dans les noyaux aziniques et benzéniques, et nous avons étendu à deux nouvelles séries les relations d'isomorphisme corrélatives de l'analogie de structure et de substitution.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 65. — Le pouvoir rotatoire des corps organiques en fonction du p_H : l'acide tartrique; par MM. F. VLÈS et E. VELLINGER.

(24.4.1925.)

Le pouvoir rotatoire de certains corps organiques ne paraît pas indifférent à la réaction du milieu. Mallemann (1) a indiqué que la neutralisation de l'acide tartrique par NaOH s'accompagne d'une modification du pouvoir rotatoire évoluant sensiblement suivant des segments de droites avec deux points anguleux qui correspondent au sel acide et au sel neutre. La rotation du malate de cuivre change avec le p_H suivant une courbe régulière (Darmois) (2); celle de la nicotine également, avec inversion du pouvoir rotatoire, le cation devant avoir un signe inverse de la molécule (Mlle Liquier) (3). Nous avons montré nous-mêmes dans une note récente que la rotation de la gélatine change d'une façon compliquée en fonction du p_H, avec au point isoélectrique une valeur singulière qui paraît reliée à la dissociation de l'ampholyte (4). La nécessité d'interpréter ce dernier phénomène nous a conduits à examiner systématiquement la variation du pouvoir rotatoire d'un acide organique en fonction du p_H; nous avons repris l'étude de l'acide tartrique (5).

1. *Préparation*. — De l'acide *d*-tartrique (pur Poulenc) est soumis à deux recristallisations; trois séries de solutions sont préparées (M/2, M/4 et M/10) et examinées à des p_H déterminés par addition de HCl ou de NaOH.

Les p_H ont été mesurés potentiométriquement à l'électrode à hydrogène contre la pile au calomel saturée, dans le dispositif déjà décrit (6). L'électrode paraissant à la longue s'altérer dans les fortes concentrations d'acide tartrique, on a pris la précaution de replatiner fréquemment le fil de platine et de n'utiliser que les premières mesures. Pour contrôle, un certain nombre de valeurs ont été faites avec l'électrode à la quinhydrone (avec l'acide tartrique pur).

Les mesures polarimétriques ont été effectuées sur λ Hg 577-79$^{m\mu}$, en tubes de 20 cm., à la température de 19°, chaque valeur étant la moyenne de dix lectures; les observations de deux expérimentateurs ont été croisées.

2. *Courbe* $\alpha = f(p_H)$. — Dans ces conditions, le pouvoir rotatoire subit en fonction du p_H une variation caractéristique, à pente rapide entre p_H 2 et p_H 5, laquelle encadre les constantes de dissociation. Au-delà de p_H 5 et jusque p_H 13 le pouvoir rotatoire est sensiblement constant; puis il présente une baisse à la toute extrémité de la courbe, vers p_H 14. Au-dessous de p_H 2 on retrouve une constance approximative avec une chute légère au p_H extrême (p_H 0).

Les solutions entre M/2 et M/10 paraissent cadrer, aux erreurs

(1) MALLEMANN, *C. R.*, 1921, t. **173**, p. 474.
(2) DARMOIS, *Journ. Phys.* (5), 1924, t. 6, p. 227.
(3) Mlle LIQUIER, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 269.
(4) VLÈS et VELLINGER, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 439.
(5) VLÈS et VELLINGER, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 742.
(6) VLÈS et VELLINGER, *Bull. Soc. chim.*, mars 1925.

TABLEAU I.

Pouvoir rotatoire exprimé par $[\alpha] = \frac{\alpha_0}{l.c}$, α_0 étant l'angle lu (en degrés et divisions décimales), c la concentration en molécules-grammes par litres, et l la longueur du tube en cm. $t = 19°$.

pH	M/2	M/4	M/10
0	18,6 × 10⁻²	19,3 × 10⁻²	19,3 × 10⁻²
0,30	19,4	—	—
0,65	20,1	—	—
0,66	—	20,1	—
0,75	—	—	20,0
0,85	20,1	—	—
1,10	20,5	—	—
1,20	—	21,9	—
1,30	21,4	—	—
1,50	21,1	—	—
1,80	—	—	23,0
2,10	25,7	—	—
2,65	—	30,1	—
2,72	34,2	—	—
2,90	37,3	—	—
3,00	37,4	—	—
3,05	—	38,4	—
3,15	39,8	—	—
3,30	42,1	—	—
3,40	47,0	—	50,7
3,70	52,0	—	—
3,90	56,3	55,9	—
4,00	57,8	—	—
4,05	—	—	58,1
4,30	59,1	—	—
4,97	—	61,2	—
5,00	60,4	—	—
5,09	—	—	61,6
5,16	—	—	61,4
5,20	61,4	—	—
6,52	—	60,9	—
7,00	61,2	—	—
8,50	—	—	61,5
9,50	61,1	—	—
13,10	60,8	—	—
13,50	—	60,1	61,1
14,00	54,0	—	—

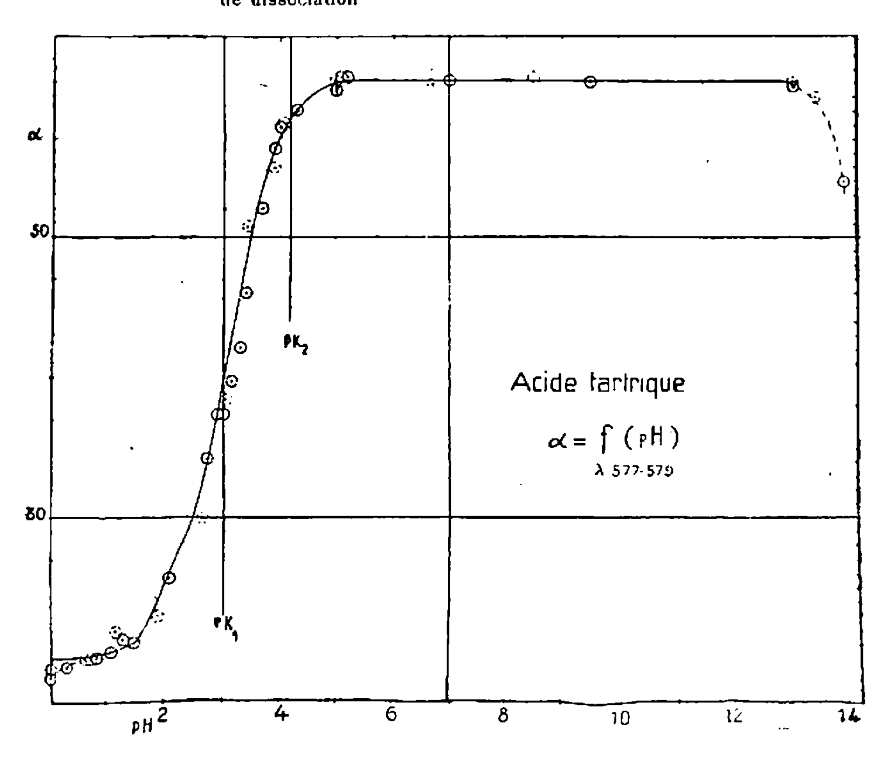
d'expérience près, sur une courbe commune. En dehors de ces limites, une solution M de p_H 3,90 a donné $[\alpha]=56,6.10^{-2}$ et une M/20 de p_H 2,70, $[\alpha]=34,0.10^{-2}$, valeurs cadrant également d'une façon correcte. L'accord s'étend donc selon toute probabilité à un intervalle de concentration dépassant celui que nous avons étudié.

3. *Relations avec la dissociation.* — L'allure de la courbe, qui est analogue d'aspect à une courbe de neutralisation (comme la courbe de malate de Cu de Darmois), et surtout l'encadrement des deux constantes, incitent à rechercher des relations quantitatives avec la dissociation. Effectivement, si l'on calcule la rotation de l'acide comme la somme, pour chaque p_H, des rotations de ses deux anions γ_1 et γ_2 et de son résidu ρ de dissociation, soit :

$$[\alpha]=\gamma_1[\alpha_1]+\gamma_2[\alpha_2]+\rho[\alpha_3]$$

on trouve une représentation suffisante des faits. En utilisant les formules classiques (Michaelis) relatives aux équilibres de dissociation des acides bibasiques, qui donnent le degré de dissociation γ_1 et γ_2 des deux sortes d'anions et le résidu ρ, on a en effet :

$$\underset{\text{Pouvoir rotatoire total}}{[\alpha]} = \underbrace{\frac{[\alpha_1]}{1+\frac{K_1}{H}+\frac{K_1K_2}{H^2}}}_{\text{Résidu de dissociation}} + \underbrace{\frac{[\alpha_2]}{1+\frac{H}{K_1}+\frac{K_2}{H}}}_{\text{Ion monovalent}} + \underbrace{\frac{[\alpha_3]}{1+\frac{H}{K_2}+\frac{H^2}{K_1K_2}}}_{\text{Ion divalent}}$$



Les valeurs calculées au moyen de cette formule, en prenant comme constantes : $[\alpha_1] = 0{,}200$; $[\alpha_3] = 0{,}611$; $[\alpha_2] = 0{,}59$ (obtenu par tâtonnement), $K_1 = 10^{-3,0}$, $K_2 = 10^{-4,35}$ (valeurs moyennes tirées de Scudder) (1), cadrent avec la courbe expérimentale dans une approximation suffisante entre p_H 0,6 et p_H 13 (Voir *figure*) (2). Il n'est pas rendu compte des deux inflexions extrêmes, qui paraissent relever de phénomènes supplémentaires, vraisemblablement commandés par la forte concentration de HCl et de NaOH nécessaire pour obtenir de telles réactions.

TABLEAU II.

P_H	0	0,65	1,50	2,00	2,50	2,72	3,00
α Moyen interpolé sur la courbe expérimentale	19,0	20,3	21,5	24,6	30,2	33,4	37,7
α Calculé	20,0	20,2	21,3	23,6	29,5	33,6	39,9
Δ	+1,0	−0,1	−0,2	−1,0	−0,7	+0,2	+2,2
P_H	3,30	4,00	4,30	4,50	5,00	6,52	
α Moyen interpolé sur la courbe expérimentale	43,6	57,2	59,2	59,9	61,0	61,1	$(\times 10^{-2})$
α Calculé	46,8	57,0	59,3	59,9	61,0	61,1	$(\times 10^{-2})$
Δ	+3,2	−0,2	+0,1	0	0	0	$(\times 10^{-2})$

4. *La rotation de l'acide tartrique pur et le* p_H. — Les faits précédents conduisent à poser un problème; on sait que pour les solutions d'acide tartrique *pur* le pouvoir rotatoire spécifique varie avec la concentration. Des formules empiriques, comme celle de Thomsen-Landolt, permettent de corriger pratiquement les écarts. Or cette concentration, au moins dans les solutions diluées, commande elle-même une variation du p_H. Il y avait donc lieu de se demander si les données précédentes ne peuvent pas être appliquées, et si la double mesure de la rotation et du p_H ne permettrait pas de rendre compte des faits d'une façon suffisante pour l'emploi pratique.

L'expérience a montré que, pour des concentrations comprises entre 1 et 2/100 de mol.-gr. par litre, l'hypothèse est admissible. Au-dessus d'une mol.-gr. par litre on observe un décalage par

(1) SCUDDER, H. *Ionisation constants*, 1914, p. 284, New-York, van Hostrand.

(2) Tout au plus, au voisinage de la constante p_K, les points expérimentaux paraissent-ils dessiner une très légère inflexion, à la limite des erreurs expérimentales, et que la courbe calculée n'indique pas.

rapport à la courbe; les solutions très diluées (1/50) présentent déjà des rotations tellement faibles que les erreurs expérimentales sur la mesure enlèvent toute signification aux écarts :

TABLEAU III.

Concentration, mol./litre	2	1	1/2	1/3	1/5
p_H	0,98	1,20	1,30	1,64	1,80
[α] Observé	17,0	19,5	21,3	22,2	22,2
[α] Calculé	20,3	20,6	20,9	21,9	22,9
Δ	+3,3	+1,1	—0,4	—0,3	+0,7

Concentration, mol./litre	1/10	1/20	1/50	
p_H	2,08	2,21	2,49	
[α] Observé	24,2	24,7	(26,0)	($\times 10^{-2}$)
[α] Calculé	24,0	25,3	29,5	($\times 10^{-2}$)
Δ	—0,2	+0,6	(+3,5)	($\times 10^{-2}$)

5. La molécule d'acide tartrique indissociée et ses deux anions paraissent donc avoir des rotations différentes. Mallemann (1) avait déjà supposé pour l'ion tartrique une rotation différente de la molécule, et Mlle Liquier pour le cation nicotinique une rotation inverse de celle de la molécule de nicotine non dissociée. Il faut remarquer que c'est la libération de la valence à plus forte constante qui modifie le plus la rotation de la molécule.

On peut se demander si la perturbation amenée par la libération d'un ion H^+ met en jeu un mécanisme électronique suffisant pour changer les conditions de rotation du carbone asymétrique voisin; ou bien s'il faut faire appel à un substratum chimique de modifications moléculaires, et admettre par exemple, une transformation tautomère touchant le carboxyle, et analogue à celle qu'ont supposé les auteurs (Henri, etc.) (2) quand ils ont trouvé des différences entre les spectres ultra-violet des acides organiques et de leurs sels. On doit cependant noter à ce sujet que des bases actives (nicotine) ont également des rotations influencées par le p_H (Liquier).

N° 66. — Spectre d'absorption de l'acide pyruvique. Existence de formes tautomères; par **MM. Victor HENRI et Claude FROMAGEOT.**

(15.5.1925.)

L'assemblage d'atomes que représente une molécule organique n'est pas disposé d'une façon absolument définie; sa constitution

(1) MALLEMANN, *Journ. Phys.* (6), 1923, t. 4, p. 28, note 24.
(2) V. HENRI, *Photochimie*, 1919, p. 95, Gauthier-Villars, Paris.

est en effet déterminée par l'équilibre résultant, d'une part, de l'action des forces qui maintiennent unis entre eux les atomes, d'autre part, de l'action des forces extérieures aux atomes, et qui sont dues au milieu. La structure d'une molécule dépend donc en partie des conditions dans lesquelles se trouve cette molécule : nature du solvant (1), concentration pour un solvant donné, concentration du milieu en ions H, température, etc. Cela est particulièrement vrai pour les molécules renfermant une fonction cétone : celle-ci peut en effet se transformer facilement en fonction énol, introduisant ainsi une modification profonde dans la structure de la molécule initiale.

L'absorption des rayons ultra-violets par une molécule à liaison double entre deux atomes de carbone est considérablement (environ 1000 fois) plus forte que celle effectuée par une molécule à liaison double entre un atome de carbone et un atome d'oxygène. Il résulte de cette remarque, en particulier, que la loi de Beer ne s'applique pas aux corps donnant naissance en solution à un équilibre énocéto. L'étude du spectre ultra-violet donne ainsi des renseignements précieux sur la présence de formes tautomères.

Ce sont ces considérations qui nous ont dirigés dans l'étude spectrographique de l'acide pyruvique, que nous présentons ici.

Méthode expérimentale.

L'acide pyruvique employé est purifié par distillation fractionnée dans le vide. C'est un liquide à peu près incolore, dont la température d'ébullition est de 58° sous 7 mm. Hg. Rappelons ici que, d'après Simon (2), cette température est de 65° sous 10 mm. Hg, et d'après Davidson (3) de 70-73° sous 16 mm. Hg.

La soude utilisée pour obtenir les variations de la concentration en ions H est la soude pure Kahlbaum « aus Natrium », dont la pureté optique a été maintes fois vérifiée : une solution 1/2 normale, sous 6 cm. d'épaisseur, laisse passer complètement tout l'ultra-violet jusqu'au delà de la raie $\lambda = 2144$ Å.

L'eau qui sert à faire les solutions aqueuses est de l'eau de conductivité, obtenue par redistillation de l'eau distillée ordinaire, d'abord sur du permanganate acide, puis sur de la baryte. L'éther, également employé comme solvant, est de l'éther optiquement pur, préparé suivant la méthode indiquée par l'un de nous (4).

Les rayons émis par une étincelle jaillissant entre des électrodes Fe-Cu, traversent la solution étudiée contenue dans une cuve de quartz à épaisseur variable. Ils sont ensuite reçus sur la fente d'un spectrographe de Hilger et viennent finalement impressionner

(1) L'influence de la nature du solvant semble se ramener à l'influence du champ moléculaire créé par les molécules du solvant, champ qui varie beaucoup suivant que ces molécules sont des molécules neutres (hexane) ou des dépôts (eau).
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1895, t. 13, p. 335.
(3) *J. ann. Chem. Soc.*, t. 47, 1925, p. 258.
(4) *Bull. Soc. chim. biol.*, 1924, t. 6, p. 299.

des plaques Lumière « Σ ». Soit :

I_0 l'intensité du rayon incident;
I l'intensité du rayon émergent;

on a :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon c d}$$

où :

ε = coefficient d'absorption moléculaire pour une longueur d'onde donnée;
c = concentration en molécules par litre;
d = épaisseur de la cuve en centimètres.

Les intensités I_0 et I sont évaluées par l'intermédiaire de l'intensité de noircissement des plaques photographiques, ce noircissement étant lui-même fonction du temps d'exposition (loi de Schwarzschild). Pour les plaques employées ici on a :

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{t_0}{t}\right)^{0,9}$$

où t_0 est le temps de pose employé pour photographier le solvant

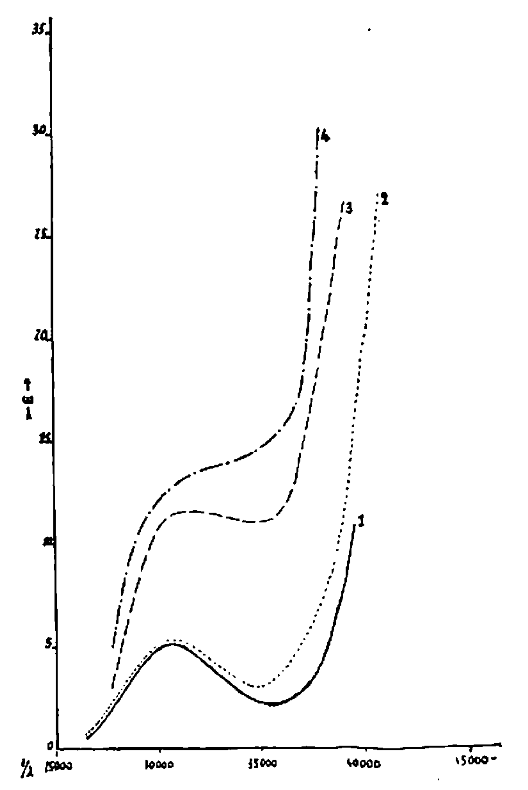


Fig. 1. — Spectre d'absorption de l'acide pyruvique en solution aqueuse : 1) normale; 2) 1/10 normale; 3) 1/100 normale; 4) 1/500 normale.

sous une épaisseur donnée, et t le temps de pose employé pour photographier la solution sous la même épaisseur.

La valeur de ε est donc donnée par la formule :

$$\varepsilon = \frac{0,9}{c \cdot d} \log \frac{t}{t_0}$$

Résultats.

a) Influence de la concentration.

Les spectres étudiés sont ceux de solutions aqueuses: celles-ci ne sont photographiées que au moins 24 heures après leur préparation, pour permettre à l'équilibre de s'établir s'il y a lieu. Les concentrations sont les suivantes :

Normale, 1/10e normale, 1/100e normale, 1/500e normale. Nous donnons ci-dessus (*fig.* 1) les courbes représentant les valeurs de ε en fonction de la valeur $1/\lambda$ en cm^{-1}, pour les diverses concentrations.

Les principales valeurs numériques de ε sont indiquées dans le tableau I :

TABLEAU I.

λ	1/λ	ε Sol. N	ε Sol. 0N,1	ε Sol. 0N,01	ε Sol. 0N,002
2381	42000	»	»	130,0	»
2500	40000	»	»	50,0	75,0
2632	38000	4,1	7,4	19,5	30,0
2777	36000	2,2	3,7	11,6	15,1
2941	34000	2,7	3,3	11,2	14,0
3125	32000	4,5	4,7	11,6	13,5
3333	30000	4,9	5,2	10,9	12,0
3572	28000	2,4	2,7	4,4	6,6
3773	26500	0,5	0,7	»	»

b) Influence de la concentration en ions H.

Si, pour une concentration en radical pyruvique donnée, on fait varier le p_H par addition de soude, on obtient les spectres représentés par les courbes des figures 2, 3, 4, 5.

c) Influence du solvant.

La faible solubilité de l'acide pyruvique dans l'hexane n'a pas permis d'employer l'hexane comme solvant. Je donne ci-dessous (*fig.* 6), les courbes représentant le spectre de l'acide pyruvique N/10 dissous dans l'eau (courbe 1) et dans l'éther (courbe 2).

Discussion. — Ces divers résultats montrent d'abord que les spectres des solutions aqueuses d'acide pyruvique diffèrent suivant les concentrations : l'intensité de l'absorption, en effet, croît considérablement avec la dilution, et la forme de la courbe est profondément modifiée. Or, si l'on compare les spectres des acides acrylique

ou α-crotonique d'une part, aux spectres des acides propionique ou butyrique d'autre part, on voit que l'introduction d'une liaison éthylénique dans une molécule qui n'en possède pas encore provoque l'apparition d'une bande d'absorption très intense. Le maximum de cette bande, dans le cas de ces acides qui ne contiennent pas de groupe OH se trouve dans l'ultra-violet extrême, aux environs de $\lambda = 1900$. ($\varepsilon =$ environ 23000.) Lorsque l'on intro-

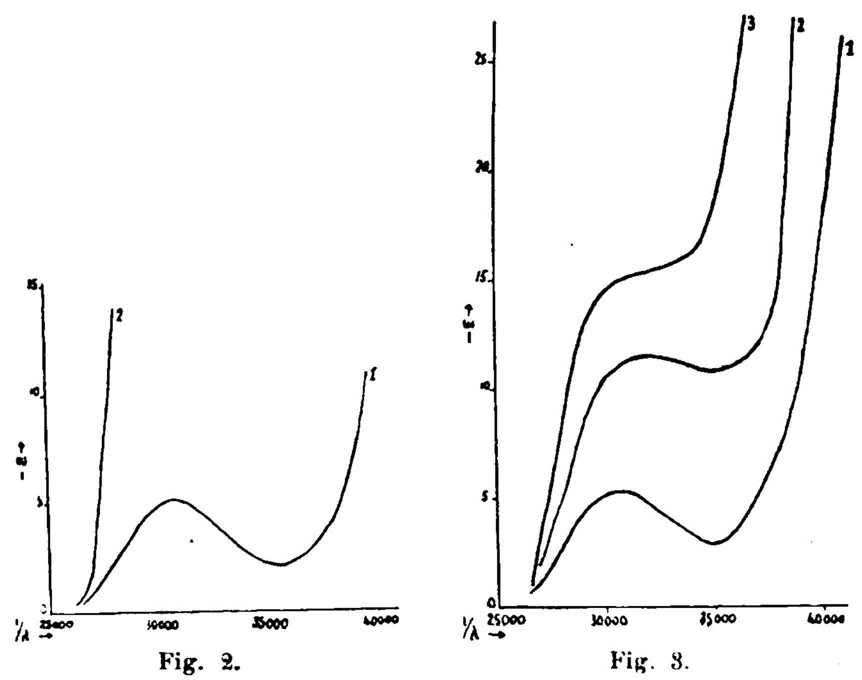


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Acide pyruvique en solution aqueuse normale : 1) $pH = 1,1$ (acide seul); 2) $pH = 6,1$.

Fig. 3. — Acide pyruvique en solution aqueuse 1/10 normale : 1) $pH = 1,7$ (acide seul); 2) $pH = 2,65$; 3) $pH = 11,8$.

duit dans la molécule un groupe OH, la bande se trouve déplacée vers le rouge de 300 à 400 Å (1).

L'augmentation de l'absorption, ainsi que le changement de forme du spectre des solutions aqueuses d'acide pyruvique, indiquent l'existence de molécules renfermant une double liaison entre deux atomes de carbone; c'est-à-dire que les solutions diluées d'acide pyruvique contiennent, non pas seulement des molécules $CH^3COCOOH$, mais aussi des molécules à fonction éthylénique, correspondant à la formule

$$\begin{array}{l} CH^2{=}C{-}COOH \\ \quad\;\;\, | \\ \quad\;\; OH \end{array}$$

. Le fait que le spectre varie avec la concentration indique que l'on a affaire à un équilibre entre les formes cétonique et énolique, comme on le trouve, d'ailleurs, dans le cas de l'acétylacétate (1, 2).

(1) GROSSMANN, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 1924, t. 109, p. 305.
(2) RUMEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, t. 35, p. 762.

On peut chercher à déterminer, à partir des spectres, la proportion de chacune des deux formes pour les différentes concentrations : le spectre du mélange équimoléculaire d'acétone et d'acide acétique dans l'eau, déplacé vers le rouge et multiplié par un certain facteur constant, donne une courbe qui se superpose presque exactement avec la courbe observée pour la solution d'acide pyru-

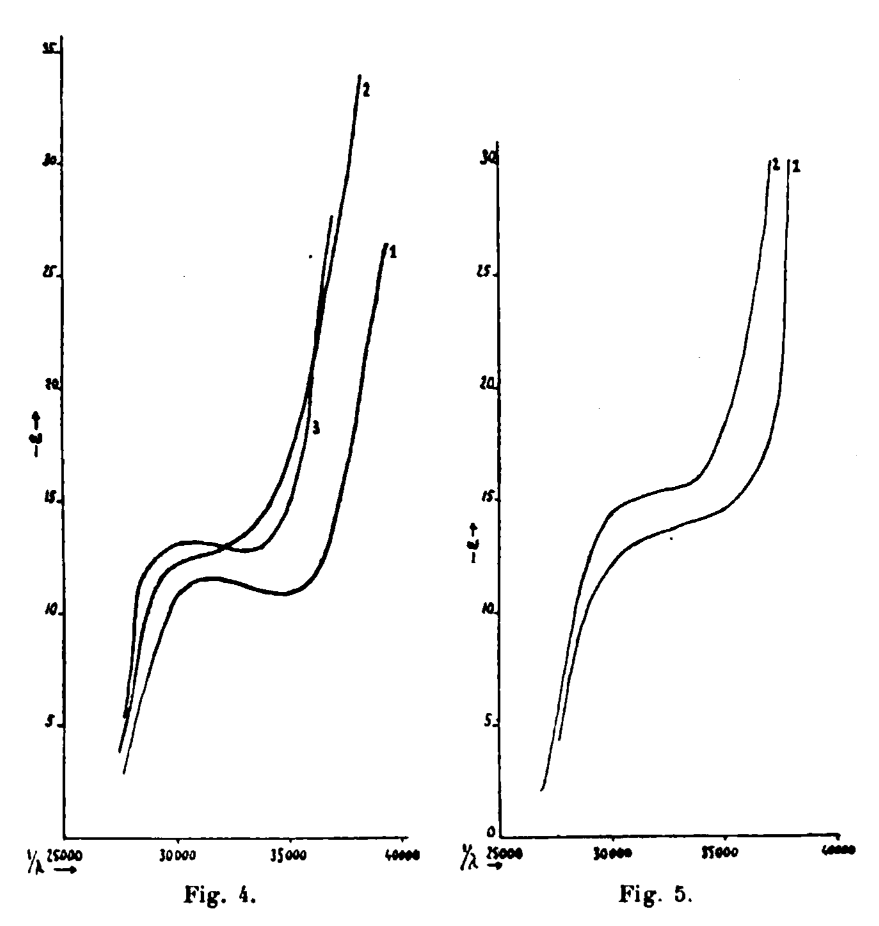


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Acide pyruvique en solution aqueuse 1/100 normale: 1) pH = 2,28 (acide seul); 2) pH = 7,4; 3) pH = 10,3

Fig. 5. — Acide pyruvique en solution aqueuse 1/500 normale : 1) pH = 3,0 (acide seul); 2) pH = 6,9.

vique normale (*fig.* 7). Toute une série de cas analogues (1), dans lesquels on a pu calculer le spectre d'absorption d'un corps à partir du mélange de deux autres corps, permet de conclure que, en solution concentrée, l'acide pyruvique se trouve presque exclusivement sous forme cétonique, la proportion des molécules à fonction

(1) Victor Henri, *Études de photochimie*, p. 172 et suiv.

énolique croissant à mesure que la concentration diminue. Le fait que l'influence d'un groupe OH situé près d'une double liaison, sur l'absorption ultra-violette d'un corps, n'est pas connue, rend impossible la construction de la courbe représentant le spectre de la forme énolique pure. Cela empêche de déterminer la proportion absolue de chacune des deux formes dans une solution donnée;

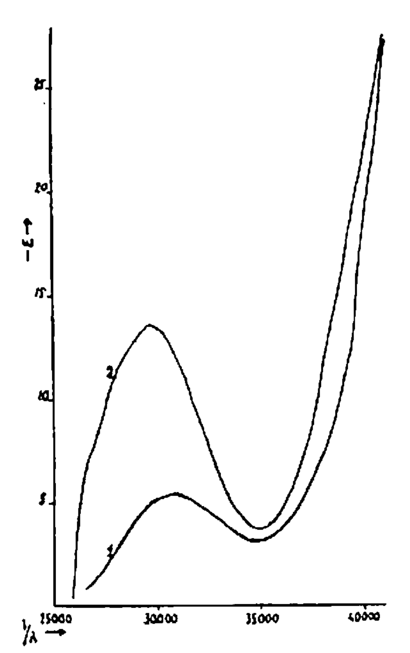


Fig. 6. — 1) Acide pyruvique $0^N,1$ dans l'eau;
2) acide pyruvique $0^N,1$ dans l'éther.

toutefois, l'accroissement de la proportion de forme énolique avec la dilution peut se calculer aisément.

Soit $\frac{p}{100}$ la proportion de forme énolique pour la solution de la concentration a;

$\frac{p'}{100}$ la proportion de forme énolique pour la solution de la concentration b;

ε_0 le coefficient d'absorption de la solution a pour un λ déterminé;

ε'_0 le coefficient d'absorption de la solution b pour le même λ;

ε_1 le coefficient d'absorption de la forme cétonique pure.

On a :

$$\frac{p}{p'} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{\varepsilon'_0 - \varepsilon_1}$$

formule qui nous donne $\frac{p}{p'}$, si nous supposons que la courbe de

l'acide pyruvique à la concentration N, représente le spectre de la forme cétonique pure. Nous avons vu précédemment qu'une telle supposition paraît justifiée.

Nous obtenons alors le résultat suivant :

La proportion de forme énolique décuple quand la concentration passe de N/10 à N/100, et est seulement augmentée de une fois et demie, quand la concentration passe de N/100 à N/500.

Les considérations précédentes s'appliquent également aux cas

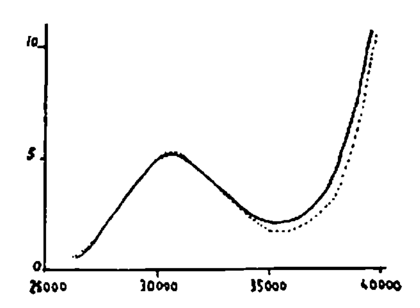


Fig. 7. — Trait plein; acide pyruvique dans l'eau en solution normale, courbe observée; pointillé, courbe calculée.

où, la concentration en radical pyruvique restant la même, la concentration en ions H varie : l'aspect des différentes courbes des fig. 2, 3, 4 et 5 montre un accroissement important de la proportion de forme énolique avec la diminution de la concentration en ions H. Nous pouvons dire que :

1° A la concentration normale, la proportion de forme énolique, pratiquement nulle à p_H 1,1, devient relativement considérable à p_H 6,9, plus grande même, que dans le cas des solutions plus diluées d'acide pyruvique soit seul, soit additionné de soude.

2° A concentration N/10, la proportion de forme énolique décuple quand le p_H passe de 1 (acide seul) à 2,65, et ne fait que doubler quand le p_H passe de 2,65 à 11,8.

3° A concentration N/100, la proportion de forme énolique augmente de une fois et demie quand le p_H passe de 2,3 (acide seul) à 7,4, et ne s'accroît guère quand le p_H s'élève jusqu'à 10,3.

4° A concentration N/500, la quantité de forme énolique présente à p_H 6,9 n'est que d'un tiers environ supérieure à celle qui existe déjà à p_H 3,0 (acide seul).

Quant à l'influence du solvant, les données ne sont pas suffisantes pour permettre une discussion : signalons seulement la très forte différence entre l'absorption dans l'éther et celle dans l'eau. De telles différences ne se rencontrent ordinairement pas dans le cas de corps normaux. Elle est l'indice de la grande labilité que possède la molécule d'acide pyruvique.

Conclusion et résumé.

L'étude des spectres d'absorption montre que la molécule d'acide pyruvique possède deux formes : l'une cétonique, l'autre énolique ;

la forme énolique apparaît surtout dans les solutions diluées ou alcalinisées. Ce résultat peut présenter un certain intérêt biologique, étant donné le rôle de l'acide pyruvique dans le métabolisme; nous voyons que précisément les conditions biologiques où intervient l'acide pyruvique (solution diluée et au voisinage de la neutralité) sont les plus favorables à la formation de la forme énolique.

N° 67. — Sur la préparation du biiodure d'arsenic. AsI^2; par T. KARANTASSIS.

(14.5.1925.)

Bamberger et Philipp préparent le AsI^2 en chauffant en tube scellé à 230°, pendant 7 à 8 heures, une partie d'arsenic finement pulvérisé avec deux parties d'iode. Après refroidissement on chauffe de nouveau le tube à 150°, en le plaçant verticalement de façon à sublimer le AsI^2 dans la partie supérieure du tube.

On opérant comme ci-dessus on ne peut pas obtenir un produit pur mais toujours mélangé d'arsenic. Le AsI^2 formé ne se sublime pas à la partie supérieure du tube, mais il tombe au fond avec l'arsenic en excès. Le culot dissous dans le sulfure de carbone pour le séparer d'As et cette solution évaporée sous un lent courant de CO^2, donnait presque des cristaux de AsI^3.

Nous avons cherché, de notre côté, un mode préparatoire simple et rapide, susceptible de donner de bons résultats.

Nous proposons le mode préparatoire suivant.

Dans un tube en Pyrex courbé sous forme de cornue, on introduit une partie d'arsenic finement pulvérisé et deux parties d'iode. Le tube est ajusté à une trompe à vide. On fait le vide, puis on remplit le tube de l'hydrogène exempt d'oxygène et d'humidité. On fait de nouveau le vide et une deuxième introduction d'hydrogène. On répète cette opération 3-4 fois, de façon à avoir dans le tube une atmosphère d'hydrogène. A ce moment on soude le tube et on chauffe le mélange à l'ébullition pendant 2 heures. Après, on distille le AsI^2 formé. La distillation se fait avec précaution pour ne pas entraîner avec le AsI^2 de l'arsenic, étant connu que l'arsenic se vaporise sans fondre. On peut, si on veut, contrôler la préparation de AsI^2 en dosant l'arsenic restant au fond de la cornue.

Le AsI^2 ainsi préparé est pur.

Propriétés. — Le point de fusion du produit non distillé est 117-120°.

Le produit distillé donne un point de fusion 130°. Cette différence de point de fusion provient évidemment de la solubilité de l'arsenic dans le produit brut.

Le point de distillation, sous une atmosphère d'hydrogène ou de CO^2 est 375-380°. La distillation commence à 375° et à 380° la majeure partie du produit a déjà distillé.

N° 68. — Essais de préparation de composés iodés et soufrés; par M. T. KARANTASSIS.

(14.5.1925.)

M. Auger a présenté en 1908 (*C. R. de l'Ac. des Sciences*) une note dans laquelle il décrit un nouveau type de composés du soufre et de certains iodures, minéraux et organiques, composés dans lesquels 1 at. d'iode correspond en général à 8 at. de soufre.

Nous avons essayé avec d'autres iodures pour voir s'ils sont susceptibles de s'unir au soufre.

Les résultats de nos essais sont les suivants :

Triiodure de phosphore-soufre. $PI^3,3S^8$. Pour obtenir ce corps, les composants, en employant un léger excès de soufre, sont dissous en refroidissant, dans du sulfure de carbone. La quantité du dissolvant est telle que la cristallisation se produit par évaporation dans un très lent courant de CO^2 sec.

Dans ces conditions, on obtient des cristaux prismatiques d'un brun rouge, très altérables à l'air.

L'examen cristallographique est impossible à cause de l'opacité des cristaux.

A l'analyse on a trouvé : P pour 100 2,71. I pour 100 32,50. S pour 100 65,30. Calculé pour $PI^3,3S^8$. P 2.62. I 32,28. S 65,08.

Pentaiodure de phosphore-soufre. $PI^5,5S^8$. On opère comme pour le $PI^3,3S^8$ mais la cristallisation se produit par refroidissement à — 10° ou à — 15°. Les cristaux ainsi obtenus, d'un rouge cerise foncé, s'altéraient très rapidement aussitôt sortis de la solution mère, en fumant et en passant au brun rouge.

A l'analyse on a trouvé les pourcentages correspondants au $PS^3,3S^8$ et non pas au $PI^5,5S^8$. La solution mère contenait de l'iode libre par suite de la dissociation du $PI^5,5S^8$ en $PI^3,3S^8$ et en iode libre.

Un seul essai a donné, probablement par formation de cristaux mélangés avec du soufre en excès, le pourcentage du P correspondant au $PI,5S^8$. Cette préparation de $PI^5,5S^8$ est à reprendre.

Nous avons essayé avec d'autres iodures minéraux et organiques tels que les AsI^2, SnI^2, $IC{\equiv}CI$, $CI^2{=}CBr^2$, $NO^2{-}CI{=}CI^2$, $IC(NO^2)^3$, $CH^3.CI^3$, CI^4, $C^6H^5{-}CHI^2$ et $CH^3.AsI^2$ sans obtenir de produits analogues.

N° 69. — Action du gaz hydrogène sulfuré sur les sels mercuriques; par H. PÉLABON.

(20.5.1925.)

Jolibois et Rouvier (1) ont montré que l'hydrogène sulfuré, agissant sur une solution de chlorure mercurique donne, si le gaz est en excès du sulfure noir HgS et si le chlorure domine un chlorosulfure

(1) *C. R.*, 1920, t. 170, p. 1497.

blanc : $2HgS.HgCl^2$. Dans les conditions intermédiaires on a un mélange en proportions variables des deux composés.

En ajoutant à une solution de sublimé, une assez forte proportion d'acide chlorhydrique à 22° B, nous avons constaté que le précipité produit par le gaz hydrogène sulfuré reste toujours d'un blanc pur quelle que soit la durée du passage du gaz à la température ordinaire. Si l'on fait varier la concentration de l'acide dans la solution de sublimé on observe l'existence d'une limite telle que pour les concentrations inférieures en HCl le précipité par H^2S est finalement noir tandis que pour les concentrations plus fortes la réaction se borne à la production du chlorosulfure blanc. L'acide limite répond approximativement à la formule $HCl.6H^2O$. Remarquons que cet acide particulier est celui que l'on obtient quand on fait passer pendant très longtemps un gaz dans l'acide plus concentré pourvu que ce gaz n'agisse pas sur HCl, par exemple, de l'air ou même comme nous l'avons vérifié directement de l'hydrogène sulfuré.

La limite dont il s'agit a été trouvée aussi par l'étude de la réaction inverse. L'acide HCl concentré ($HCl\,nH^2O$ où n est inférieur à 6) attaque le sulfure noir à la température ordinaire et donne le chlorosulfure, la réaction se passe même en tubes scellés; dans les mêmes conditions l'acide étendu n'agit pas.

Ditte a montré (1) que le sublimé est beaucoup plus soluble dans la solution de gaz chlorhydrique que dans l'eau ; avec les solutions saturantes dont il a donné les concentrations, l'hydrogène sulfuré précipite toujours dès le début du chlorosulfure blanc. Ce précipité reste blanc, quelle que soit la durée du passage du gaz, dans le cas des solutions saturantes faites dans les acides plus riches en HCl que le mélange $HCl.13H^2O$. Ce résultat s'explique si l'on remarque que la réaction :

$$3HgCl^2 + 2H^2S = 2HgS.HgCl^2 + 4HCl$$

produit de l'acide chlorhydrique qui s'ajoute à celui qui existait déjà. La solution saturée dans l'acide à 13 mol. d'eau renferme en effet suffisamment de sublimé pour amener l'acide à la composition $HCl.6H^2O$. Tant que cette limite n'est pas atteinte le gaz sulfuré en excès n'entraîne pas l'acide dissous mais une vapeur plus riche en eau.

Si l'on part de solutions dans des acides très concentrés il y a encore formation de chlorosulfure mais l'acide produit se dégage.

Ayant enfermé dans une ampoule une solution saturante de sublimé dans l'acide à 22° B, nous avons placé cette ampoule dans un tube rempli d'hydrogène sulfuré pur; en brisant l'ampoule on voit le liquide se recouvrir d'une pellicule blanche qui semble protéger le reste de la solution, par agitation la réaction se poursuit. En ouvrant le tube sur la cuve à mercure on peut recueillir un volume de gaz chlorhydrique double du volume d'hydrogène sulfuré employé.

(1) *Ann. de Ph. et Ch.* (5), t. **22**, p. 551.

Toutes les observations précédentes permettent de prévoir le résultat de l'action du gaz sulfhydrique sur une solution quelconque de sublimé en présence d'acide chlorhydrique ; immédiatement il y a production de chlorosulfure blanc avec mise en liberté d'HCl; si celui-ci ajouté à celui que renfermait initialement la solution peut amener la concentration en acide à celle du mélange $HCl.6H^2O$, le précipité reste blanc quelle que soit la durée du passage du gaz, si, au contraire cette limite ne peut être atteinte le précipité noircit au moins partiellement. Dans la pratique les solutions de chlorure mercurique que l'on a à considérer sont généralement très étendues (la solution saturée de sublimé dans l'eau ne contient, en effet, pas plus de 6 gr. 0/0) de sorte que même en présence d'acide chlorhydrique l'hydrogène sulfuré donne un précipité qui commence par être blanc pour devenir finalement noir.

Quelquefois lors du passage de H^2S on observe que le précipité jaunit ou même noircit à la surface du liquide, si alors on interrompt le courant gazeux, tout redevient blanc; ceci est dû à la concentration non uniforme de la solution, l'acide chlorhydrique n'est, en effet, libéré qu'au fond du vase là où arrive H^2S.

L'acide azotique doit se comporter comme l'acide chlorhydrique, car tandis que l'acide concentré du commerce n'attaque pas le sulfure mercurique à la température ordinaire, l'acide fumant donne en très peu de temps un composé blanc.

N° 70. — Etude de l'oxalate d'uranyle; par A. COLANI.

(31.5.1925.)

L'oxalate d'uranyle a été étudié au point de vue chimique surtout par Péligot (1) et par Ebelmen (2). En général leurs résultats n'ont pas été contestés. J'ai repris l'étude de ce corps principalement au point de vue de sa solubilité et de celle de ses sels doubles. J'ai déjà publié ailleurs une partie de cette étude (3).

Action de la chaleur. — Tous les chimistes ont admis jusqu'ici, avec Ebelmen, que l'oxalate ordinaire $UO^2C^2O^4.3H^2O$, chauffé à 100°, perd $2H^2O$ pour donner le sel monohydraté. Il y a quelques années, M. Raynaud (4), puis MM. Oechsner de Coninck et Raynaud (5), ont annoncé que l'hydrate à $3H^2O$ devenait anhydre à 100° et ne se réhydratait que très lentement à l'air. Ce fait a été contesté par M. Courtois (6). J'ai repris ces expériences; mes résultats sont entièrement conformes à ceux d'Ebelmen et de M. Courtois.

I. $UO^2C^2O^4.3H^2O$, maintenu 24 heures dans une étuve chauffée à 95-

(1) PÉLIGOT, *Ann. Chim. et Phys.* (3), 1842, t. 5, p. 40.
(2) EBELMEN, *Ann. Chim. et Phys.* (3), 1842, t. 5, p. 191.
(3) COLANI, *C. R.*, 1916, t. 163, p. 123; 1917, t. 165, p. 111 et 234.
(4) RAYNAUD, *C. R.*, 1911, t. 153, p. 1480.
(5) OECHSNER DE CONINCK et RAYNAUD, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1912, t. 11, p. 531.
(6) COURTOIS, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1689. *Thèse de Doctorat d'Université*, (*Pharmacie*), Paris, 1914, p. 99.

105°, a perdu 8,75 0/0 de son poids. Cette perte est restée constante, même après 72 heures de séjour à l'étuve. (Perte calculée pour passer de $UO^2C^2O^4.3H^2O$ à $UO^2C^2O^4.H^2O$: 8.72 0/0.) II. J'ai dosé UO^2 dans le produit séché à 100°, 1° en réduisant le produit, déshydraté à 100°, par calcination dans un courant d'hydrogène et pesant UO^2 obtenu; 2° en calcinant le produit, déshydraté à 100°, dans un creuset fermé par son couvercle et en pesant U^3O^8 obtenu :

	UO^2 trouvé pour 100	UO^2 calculé pour	
		$UO^2C^2O^4, H^2O$	$UO^2C^2O^4$
Pesée de UO^2.............	71.92	71,83	75,45
Pesée de U^3O^8............	71.85	»	»

Le produit obtenu par dessication est donc bien $UO^2C^2O^4.H^2O$. L'erreur de MM. Oechsner de Coninck et Raynaud provient de ce qu'ils se sont bornés à analyser le produit séché à 100° et que, dans cette analyse, ils ont admis que l'oxalale, calciné en creuset fermé, se transforme en UO^2, alors que l'on obtient U^3O^8, comme l'indique du reste M. Courtois. Il est à noter que les diverses notes des deux auteurs cités plus haut reposent toutes sur une seule et même analyse fausse. En outre, leur oxalate contenait, très probablement comme impuretés des métaux alcalins ou alcalino-terreux; on ne peut expliquer autrement la formation, signalée par ces auteurs, par ignition spontanée à l'air ou par calcination, de produit jaune, qu'ils désignent comme étant UO^3 et qui doit être un uranate. La présence de ces impuretés expliquerait la surcharge en CO^2 trouvée lors du dosage du carbone. On ne peut que regretter qu'Oechsner de Coninck ait cru pouvoir établir sur des données aussi erronées une méthode de détermination du poids atomique de l'uranium (1).

Contrairement aux indications de ces auteurs, et conformément à celles de M. Courtois, $UO^2C^2O^4.H^2O$ se réhydrate très facilement : exposé pendant 24 heures à l'air, un échantillon de ce corps s'est transformé intégralement en hydrate à $3H^2O$.

On peut faire à peu près les mêmes observations sur le formiate d'uranyle de M. Courtois (2), $UO^2(H\text{-}CO^2)^2.H^2O$ stable à 100° et qui a presque la même composition centésimale que $UO^2C^2O^4.H^2O$. Ce formiate serait anhydre à 100° d'après MM. Oechsner de Coninck et Raynaud (3). Ces divergences tiennent certainement aux mêmes erreurs d'analyse de ces deux derniers chimistes. En outre, leur

(1) Oechsner de Coninck, *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 1511.
(2) Courtois, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1913, t. **13**, p. 449; *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1512 et *Thèse*, p. 17.
(3) Oechsner de Coninck et Raynaud, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1913, t. **13**, p. 221 et 665.

formiate, étant déliquescent, contenait bien probablement des formiates alcalins qui sont très déliquescents. J'avais préparé, il y a fort longtemps, du formiate d'uranyle par un procédé presque identique à celui de M. Courtois, je l'ai conservé près de 20 ans dans un flacon mal bouché, sans avoir jamais observé de déliquescence; comme seule altération, il présentait une coloration verte dans la partie exposée à la lumière.

Il y a concordance complète entre mes résultats et ceux de M. Courtois qui doivent être considérés comme rigoureux. Je rappelle que, pour d'autres raisons, j'ai déjà présenté des observations sur la première note citée de M. Raynaud (1).

Solubilité de l'oxalate d'uranyle dans quelques réactifs.

I. *Solubilité dans l'eau.* — Elle est donnée par le tableau suivant, où tous les chiffres (comme tous ceux de cette note) sont rapportés à 100 gr. de solution et au sel anhydre.

Température	11°	15°	20°	50°	75°	100°
$UO^2C^2O^4$ en gr. dans 100 gr. de liqueur	0,45	0,47	0,50	1,00	1,65	3,06

Ces chiffres définissent une courbe concave (*fig.* 1) vers l'axe

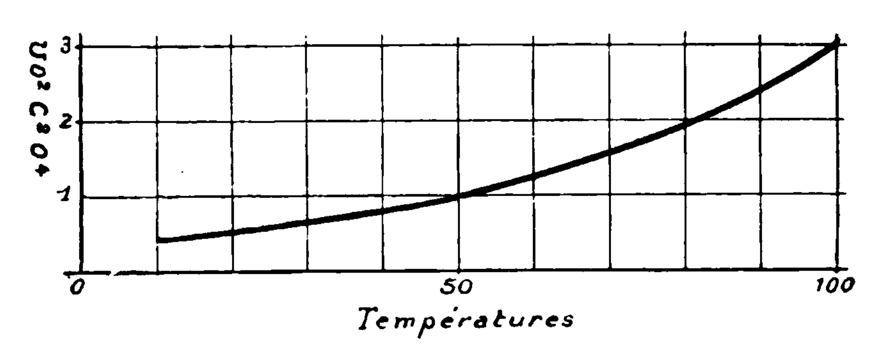


Fig. 1.

représentatif de l'oxalate d'uranyle. La phase solide est toujours constituée par l'hydrate à $3H^2O$.

II. *Solubilité dans les acides minéraux.* — La solubilité de l'oxalate d'uranyle dans les mélanges d'eau et d'acides minéraux est toujours assez faible au début, elle augmente rapidement avec la teneur en acide. Ce sel est assez stable dans les acides étendus, mais il est facilement décomposé par les acides minéraux concentrés. Dans les tableaux qui suivent la phase solide est toujours uniquement constitué par de l'oxalate d'uranyle.

(1) COLANI, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 1249.

Solubilité dans l'acide chlorhydrique à 11°. (En grammes dans 100 grammes de solution.)

HCl.............	0	3,60	8,20	11,49	14,99	17,65
$UO^2C^2O^4$........	0,45	1,14	2,00	2,91	4,90	8,82

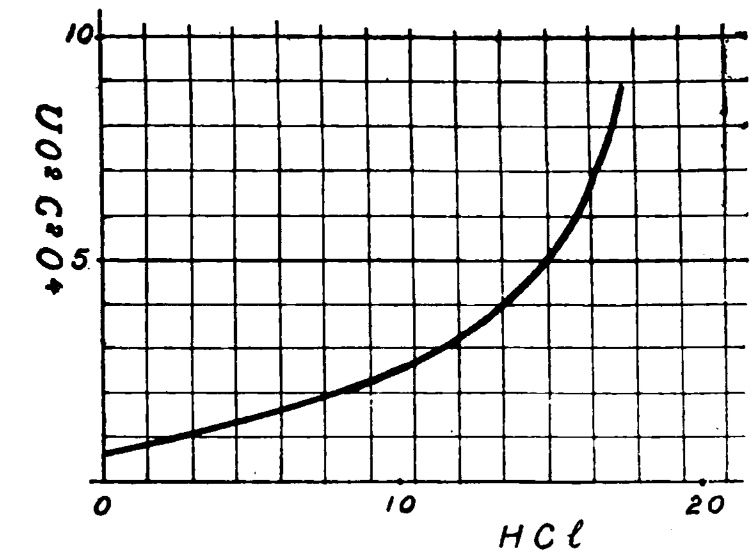


Fig. 2.

Solubilité dans l'acide sulfurique à 20°. (En grammes dans 100 grammes de solution.)

SO^4H^2 ...	0	0,82	2,59	3,05	5,53	15,07	19,88	25,58	27,31	29,67
$UO^2C^2O^4$.	0,50	0,85	1,34	1,61	2,04	3,85	4,93	5,98	6,46	7,49

Solubilité dans l'acide nitrique à 20°. (En grammes dans 100 grammes de solution.)

NO^3H............	0	1,84	5,34	12,14	17,60	21,47	31,00
$UO^2C^2O^4$.........	0,50	0,79	1,49	1,56	1,76	1,88	2,28

Solubilité dans l'acide phosphorique à 20°. (En grammes dans 100 grammes de solution.)

PO^4H^3............	0	0,77	1,51	2,67	4,94	8,75	15,76
$UO^2C^2O^4$........	0,50	2,10	3,56	5,66	9,25	15,14	25,74

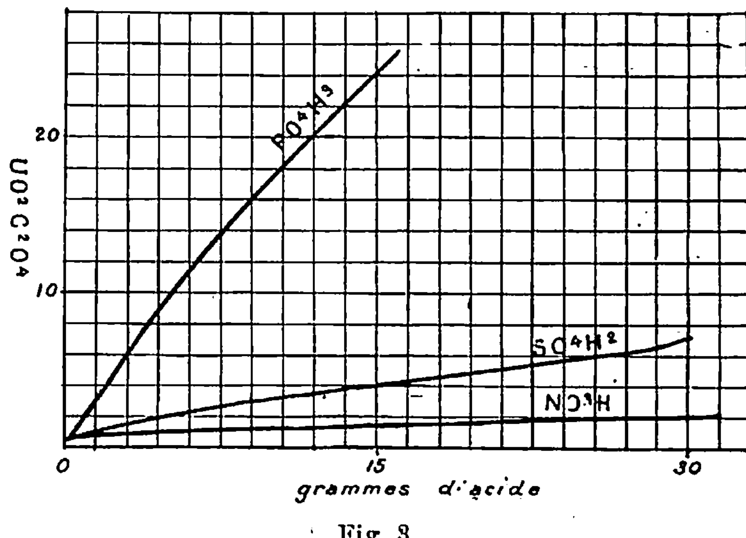


Fig. 3.

III. *Solubilité dans les acides organiques.* — Je n'ai examiné que la solubilité de l'oxalate d'uranyle dans l'acide oxalique à 15°, et j'ai construit toute la courbe représentative du système eau, oxalate d'uranyle, acide oxalique. Cette courbe (*fig.* 4) est formée de

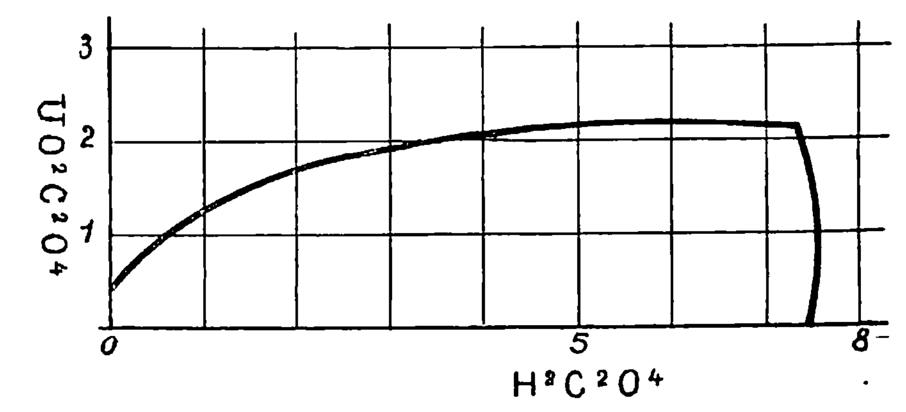


Fig. 4.

deux branches correspondant aux phases solides $UO^2C^2O^4.3H^2O$ et $H^2C^2O^4.2H^2O$: on n'observe donc pas la formation d'oxalate acide d'uranyle.

En grammes dans 100 grammes de solution.

$H^2C^2O^4$ libre...	0	1,40	2,66	4,12	5,18	7,33	7,49	7,55	7,56	7,48	7,4
$UO^2C^2O^4$	0,47	1,56	1,86	2,02	2,09	2,19	1,55	1,20	0,78	0,39	0
Phase solide...	$UO^2C^2O^4, 3H^2O$						$H^2C^2O^4, 2H^2O$				

La forte augmentation de solubilité de l'oxalate d'uranyle dans l'acide oxalique met en évidence la formation d'ions complexes. J'ai indiqué des faits analogues à propos de la solubilité de l'oxalate d'uranyle dans les solutions d'oxalates de sodium, de potassium ou d'ammonium. De même, quand on essaye de dissoudre dans l'eau, en présence d'oxalate d'uranyle, les oxalates de baryum, strontium ou de calcium, on observe une augmentation notable de la solubilité des deux corps en présence.

Action de quelques sels sur l'oxalate d'uranyle. — L'oxalate d'uranyle, comme beaucoup d'oxalates, a une grande tendance à réagir sur d'autres sels, par exemple les sels alcalins, pour donner des sels doubles. Il suffit, pour cela, de faire bouillir l'oxalate d'uranyle avec une solution concentrée de sel alcalin, de filtrer et de laisser cristalliser. On peut encore faire longtemps digérer de l'oxalate d'uranyle soit à chaud, soit même à froid, dans une solution concentrée de sel alcalin pour obtenir des sels doubles, parfois très bien cristallisés. C'est ainsi que j'ai obtenu, par exemple, avec le chlorure d'ammonium, le corps $UO^2C^2O^4.AzH^4Cl.H^2O$ par combinaison des sels réagissant; par contre, avec le chlorure de sodium, j'ai obtenu l'oxalate double $Na^2(UO^2)^4(C^2O^4)^5.11H^2O$. Les phénomènes que l'on observe sont parfois assez compliqués, les équilibres longs à se former, surtout avec les sulfates. Je me réserve de revenir sur ce sujet.

N° 71. — Action du brome sur les hydrocarbures. Bromuration de l'isopentane; par M. B. K. MEREJKOWSKY.

(22.5.1925.)

J'ai publié, il y a quelque temps, un mémoire (1) dans lequel j'étudie l'action du brome sur quelques hydrocarbures de la série acyclique. Ce n'est qu'après avoir terminé ce travail que j'ai eu connaissance d'une publication de M. A. Kronstein (2) qui s'occupe de la même question et dont les résultats se trouvent souvent en contradiction avec mes expériences et avec les déductions que j'ai faites.

En entreprenant le présent travail, je poursuivais un but double; je voulais d'abord vérifier expérimentalement les contradictions entre les données de Kronstein et les miennes. Cette vérification devait, d'autre part, conduire soit à la confirmation des règles de substitution que j'ai établies dans mon premier travail, soit au rejet complet de ces règles, ce qui équivaudrait à une absence complète de régularités dans ce domaine.

Les règles fondamentales auxquelles je suis arrivé, sont les suivantes :

1° *Une molécule qui contient* n *atomes de carbone est capable de fixer par substitution (à la température au-dessous de 100° et cela*

(1) MEREJKOWSKY, *Lieb. Ann.*, 1923, t. **431**, p. 113.
(2) *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 1.

soit avec, soit sans catalyseurs) n — 1 *atomes d'halogène qui se fixent sur les atomes de carbone n'ayant pas encore subi de substitution halogénée.*

2° *Si dans la même molécule,* n — 1 *atomes de carbone contiennent déjà de l'halogène, un nouvel atome de ce dernier vient se fixer, soit sur le carbone ne contenant pas d'halogène, soit sur l'atome le plus hydrogéné de ceux qui en contiennent déjà.*

3° *La fixation des atomes d'halogène suivants, se fait principalement sur l'atome de carbone le plus hydrogéné.*

4° *Dans tous les cas, la substitution se fait simultanément dans toutes les directions possibles, mais avec prédominance de l'une de ces orientations; cette dernière varie suivant la nature chimique du catalyseur employé.*

En traitant le chlorure d'iso-amyle tertiaire par le brome en présence de fer métallique, Kronstein a obtenu un tribromure cristallisé; ce dernier se transformerait, d'après lui, directement en pentabromure, sans donner de tétrabromure. Par contre, l'action du brome sur le chlorure d'isoamyle primaire, donne directement le tétrabromure, sans qu'il soit possible d'isoler un tri ou un pentabromure.

D'après Kronstein, l'action du brome sur le chlorure d'amyle tertiaire s'effectuerait d'après le schéma :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CCl\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C{=}CH\text{-}CH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CBr\text{-}CHBr\text{-}CH^3$$

La formation du tribromure devrait donc logiquement se faire d'après le schéma :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CBr\text{-}CHBr\text{-}CH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C{=}CBr\text{-}CH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CBr\text{-}CBr^2\text{-}CH^3$$

et conduire au tribromure dissymétrique de Bauer (1) et non pas au composé :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ BrCH^2 \end{matrix}\!\!>CBr\text{-}CHBr\text{-}CH^3$$

laquelle constitution est attribuée par Kronstein à son tribromure cristallisé.

La présence de chlore (ou de HCl) nous oblige d'admettre le schéma ci-dessus; en effet, le dibromure formé en premier lieu doit échanger le brome tertiaire contre le chlore et éliminer ensuite HCl pour aboutir ainsi au tribromure cristallisé.

Les résultats de Kronstein permettent donc uniquement cette conclusion, qui d'ailleurs est évidente à priori, que l'action des catalyseurs mixtes (ou combinés) peut présenter, dans certains cas, un caractère tout à fait spécifique et peut conduire à la formation

(1) Bauer, *Lieb. Ann.*, 1861, t. 120, p. 167.

de produits finaux autres, que ceux qui se forment sous l'action d'un seul catalyseur. A l'heure actuelle, il est tout à fait impossible de préciser les règles qui régissent ce genre de phénomène.

Hell et Wildermann (1) signalent un fait tout à fait analogue dans l'action du brome sur le triméthyl-éthylène. Cette réaction donne, dans des conditions usuelles, un tribromure liquide, tandis qu'à la *lumière solaire* il se forme un tribromure cristallisé. Les mêmes auteurs signalent la formation du tribromure cristallisé dans l'action du brome sur le chloro-amylène, mais ils indiquent également qu'il leur a été impossible de préparer ce corps, en partant du chloro-amylène, obtenu par l'action de PCl^5 sur l'amylène et qui contenait des traces de composés phosphorés. Ces faits démontrent, une fois de plus, le rôle considérable que joue la nature chimique du catalyseur en milieu homogène, ainsi que les modifications que peut subir l'orientation de la réaction quand on remplace un catalyseur par un autre.

Cette dernière circonstance a déjà été, plus d'une fois, la cause de malentendus et, en effectuant une réaction de substitution, on ne devrait jamais la perdre de vue.

Parmi les dérivés du propane, Kronstein a étudié la bromuration du dibromure du triméthylène, ainsi que celle du dibromure de propylène. Il obtient, dans les deux cas, de la tribromhydrine presque pure, tandis que moi-même, j'obtiens dans des conditions analogues, 70 0/0 de $CH^2Br.CHBr.CH^2Br$ et 30 0/0 de $CH^3.CHBr.CHBr^2$. Kronstein signale avoir obtenu, à partir de 11 grammes de dibromure d'isobutylène et de 16 gr. de brome, un tétrabromure pur $Eb_{11} = 169\text{-}171^o$. Au cours de mon travail, ce n'est qu'en opérant sur plusieurs centaines de grammes de tétrabromure pur brut, que j'ai réussi, par des rectifications répétées dans le vide, suivies de congélations fractionnées à -80°, à isoler, avec beaucoup de peine, deux isomères : l'un solide P. F. 25° ($Eb_{14} = 150^o$), et l'autre liquide ($Eb_{14} = 136^o$). Comme la constitution de tous mes bromures a été établie d'une manière rigoureuse, je crois pouvoir affirmer que les indications de Kronstein, concernant ce cas, sont erronées et qu'il a pris des mélanges d'isomères pour des individus chimiques.

Kronstein ne donne d'ailleurs aucune indication expérimentale de la constitution des produits qu'il a obtenus.

Les conclusions théoriques qu'il tire de ces faits, mal observés, tombent donc d'elles-mêmes.

Quant aux dérivés de l'isopentane, la divergence entre les observations de Kronstein et les miennes s'explique par le fait que Kronstein s'est servi *d'un mélange de catalyseurs* (Cl, HCl, $FeCl^3$, ClBr) et non pas de fer pur.

En passant à la partie théorique du travail de Kronstein je suis également obligé de signaler qu'il fait des hypothèses qui ne concordent nullement avec les faits.

La thèse fondamentale de Kronstein est la suivante :

« *Le fer et l'halogène donnent de l'halogénure ferrique, lequel*

(1) Hell et Wildermann, *D. ch. G.*, 1891, t. 25, p. 223.

est capable d'éliminer une molécule d'hydracide d'un halogénnre alcoolique, quand ce dernier contient un atome de carbone voisin, libre d'halogène. Par contre, si le carbone voisin contient déjà de l'halogène, l'halogénure ferrique empêche une halogénation plus avancée. ».

En d'autres termes, un hydrocarbure doit fixer, en présence de fer, autant d'atome de brome, qu'il contient d'atomes de carbone.

Kronstein cite lui-même dans son mémoire, des faits qui sont en contradiction complète avec cette règle et qu'il envisage comme étant des cas « anormaux ». Or, si on tient compte de l'ensemble des faits connus, on arrive à la conclusion qu'au contraire ce sont les quelques rares cas qui se plient à sa règle qui seraient à considérer comme anormaux.

V. Meyer (1) a obtenu du tribromo-éthane dans l'action du brome, en présence de fer, sur le bromure d'éthylène. Mouneyrat (2) a également obtenu, dans de nombreux cas, des tri-, des tétra- et des pentabromures qui contenaient plus d'atomes de brome que d'atomes de carbone. J'ai constamment observé moi-même, qu'il se forme dans l'action du brome, en présence de fer, sur le propane et sur l'isobutane, des tétra-, des penta- et des hexabromures.

La présence de fer ne préserve donc nullement les polybromures contre une substitution plus avancée. On observe toutefois, comme dans de nombreux autres domaines, qu'il existe une certaine résistance exercée par les atomes déjà présents dans la molécule, contre l'entrée d'un nouvel atome semblable. Je pourrais citer, comme exemple. l'action de l'acide nitrique sur le phénol, où la nitration s'arrête à la formation de l'acide picrique.

La formation du dérivé $CH^3CHBr\text{-}CHBr^2$ à partir du propane, ainsi que celle du dérivé $(CH^3)(CH^2Br)\text{-}CBr\text{-}CHBr^2$ à partir de l'isobutane, sont également en contradiction avec les règles de Kronstein. En effet, dans ce cas, le brome remplace l'hydrogène d'un carbone qui est déjà halogéné et au voisinage duquel il ne se trouve pas de carbones exempts d'halogène.

D'après les règles de Kronstein, la réaction de substitution ne peut avoir lieu que chez les carbures ne contenant pas d'halogène. Les phases successives de la substitution consisteraient, d'après lui, dans une élimination de HBr et en une addition de brome à la double liaison formée :

$$CH^3\text{-}CH^2Br \longrightarrow CH^2{=}CH^2 \longrightarrow CH^2BrCH^2Br$$

D'après ce schéma, les tribromures ne devraient pas conduire à la formation de produits symétriques. Autrement on serait obligé d'admettre que l'élimination de l'hydracide se fait, contrairement à toutes les règles connues, avec l'élimination de l'hydrogène appartenant au carbone le plus hydrogéné. Or, cette hypothèse se

(1) *J. pr. Ch.*, 1892, t. **46**, p. 161.

(2) *Bull. Soc. chim.* (3), 1898, t. **19**, p. 497; 1899, t. **21**, p. 618-812; *C. R.*, 1898, t. **127**, p. 274; 1899, t. **129**; *Ann. Ch. Phys.* (7), 1909, t. **20**, p. 561.

trouve en contradiction avec tous les faits connus (en parlant, bien entendu, de la *direction principale* de la réaction).

Dans le présent travail, j'ai étudié la bromuration de l'isopentane et j'ai pu réaliser la suite des transformations normales suivantes, qui cadrent parfaitement avec les schémas et les règles que j'ai établies dans mon précédent travail :

$$(CH_3)_2CBr{-}CHBr{-}CH_3 \rightarrow (CH_3)(CH_2Br)CBr{-}CHBr{-}CH_3 \rightarrow (CH_2Br)_2CBr{-}CHBr{-}CH_3$$

Ces faits nous conduisent aux conclusions suivantes :

1° La bromuration des dérivés de l'iso-pentane ne diffère en rien de celle de ses homologues.

2° La substitution suit les règles que j'ai précédemment établies.

3° L'emploi du fer comme catalyseur ne produit pas de troubles, sauf ceux que j'ai déjà signalés dans mon premier travail.

4° Les indications de Kronstein, qu'il a interprétées d'une façon erronée, doivent être modifiées, conformément aux règles que j'ai établies.

Partie expérimentale.

Tribromo-1.2.3-isopentane.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ Br{-}CH^2 \end{matrix} \Big> CBr{-}CHBr{-}CH^3$$

Pour l'obtention de ce tribromure, on transforme d'abord le diméthyl-carbinol, par l'action du brome, en dibromure de triméthyléthylène, suivant les indications de Ipatieff (1).

184 gr. de dibromure sont chauffés au bain-marie à reflux pendant 45 minutes avec 128 gr. de brome, en présence de fil de fer. Dans d'autres essais faits en se servant d'un autre échantillon de fil de fer, la réaction s'était faite beaucoup plus lentement (ce qui est dû à l'influence des impuretés du fer), sans que le caractère des produits finaux soit sensiblement modifié. Le bromure est lavé, séché (la vapeur d'eau l'entraîne très difficilement) et soumis à une rectification avec une colonne à quatre boules. La masse principale du produit distille à 128°,4 sous 30 mm. ou à 117° sous 17 mm. Comme le tribromure ainsi obtenu possède un point d'ébullition très constant, on peut le considérer comme pur. Ipatieff a signalé que l'action du brome sur le diméthyl-éthylcarbinol conduit à la formation de deux dibromures isomères. Or, ces deux dibromures,

(1) Ipatieff, *J. Soc. Ch. Russe*, 1895, t. 27, p. 357. — Voir aussi Merejkowski, *J. Soc. Ch. Russe*, 1913, t. 45, p. 1947.

traités par le brome, doivent conduire au même tribromure d'après le schéma :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CBr{-}CHBr{-}CH^3 \qquad \begin{matrix} Br{-}CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CBr{-}CH^2{-}CH^3$$

$$\searrow \qquad \swarrow$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ Br{-}CH^2 \end{matrix} \Big> CBr{-}CHBr{-}CH^3$$

Tous les essais que j'ai tentés en vue d'isoler le tribromure cristallisé de Kronstein, n'ont pas eu le moindre succès. Je n'ai pas même pu en obtenir des traces. Sa présence aurait pourtant été facile à constater, étant donné qu'il est facilement entraînable à la vapeur d'eau.

Analyse du tribromure. — Subst., 0gr,1734 ; AgBr, 0gr,31487. — Calculé pour $C^5H^9Br^3$: Br 0/0, 77.31. — Trouvé : Br 0/0, 77.27.

Constantes physiques. — $n_{\alpha}^{20} = 1,55801$; $n_{D}^{20} = 1,562278$; $n_{\beta}^{20} = 1,573247$; $n_{\gamma}^{20} = 1,58141$; $d_4^0 = 2,11267$; $d_4^{20} = 2,08212$. (Poids du bromure à 0° = 9,965913 ; à 20° = 9,821841 ; poids de l'eau à 4° = 4,717223.) — M. R. Calculé : 48.58. — Trouvé : 48.42.

Ce même tribromure a été déjà obtenu par Favorski (1) dans la bromuration du triméthyléthylène ; il indique le point d'ébullition de 125° sous 30 mm. ; son produit était souillé d'une petite quantité de dibromure. Ipatieff (2) l'a obtenu également, comme sous-produit, dans la bromuration du diméthyléthyl-carbinol, à l'état encore moins pur. Hell et Wildermann (3) indiquent pour le même produit le point d'ébullition de 106° sous 18 mm.

Le tribromure cristallisé auquel Kronstein attribue la constitution ci-dessous, a été déjà préparé par différents auteurs d'après le schéma suivant :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CBr{-}CHBr{-}CH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C{=}CBr{-}CH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CBr{-}CBr^2{-}CH^3$$

C'est Bauer (4) qui l'a préparé le premier d'après le schéma ci-dessus. Plus tard, il a été obtenu par Favorski (5) qui indique le point de fusion de 206°. Enfin Schmidt (6) l'a préparé par l'action du nitrite d'amyle sur le triméthyl-bromo-éthylène. Ce bromure,

(1) Favorsky, « Sur le mécanisme des isomérisations dans la série des carbures non saturés », Petrograd, 1891, p. 16.
(2) Ipatieff, *J. Soc. Ch. Russe*, 1895, t. **27**, p. 357.
(3) *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 220.
(4) Bauer, *Lieb. Ann.*, 1861, t. **120**, p. 167.
(5) *J. Soc. Ch. Russe*, 1899, t. **31**, p. 673.
(6) Schmidt et Leipprand, *D. ch. G.*, 1905, t. **37**, p. 548.

ainsi que le tribromure de Kronstein, possède incontestablement une constitution dissymétrique.

Pour déterminer la position des atomes de brome dans mon produit, je me suis servi de la méthode à l'acétate de potasse, qui déjà m'a donné de bons résultats pour l'étude de plusieurs bromures de la série du propane et de l'iso-butane.

47 gr. de tribromure, 50 gr. d'acétate de potasse et 50 cc. d'acide acétique cristallisable sont chauffés à l'ébullition pendant trois heures. On dilue à l'eau, on épuise à l'éther, on sèche sur du sulfate de soude et on rectifie le résidu. Après plusieurs distillations, on obtient une fraction principale qui passe à 107-109° sous 30 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,2311; AgBr, 0gr,2094. — Trouvé : Br 0/0, 38.56. — Calculé pour $C^7H^{11}BrO^2$: Br 0/0, 38.60. Cet éther forme un liquide incolore d'odeur agréable.

$n_\alpha^{20} = 1{,}78108$; $n_D^{20} = 1{,}480948$; $n_\beta^{20} = 1{,}48958$; $n_\gamma^{20} = 1{,}49526$; $d_4^0 = 1{,}38054$; $d_4^{20} = 1{,}35523$. (Poids du produit à 0° = 1,405411; à 20° = 1,380998; poids de l'eau à 4° = 1,018011.) — M. R. Calculé : 43.48. — Trouvé : 43.47.

Pour déterminer la position du groupement éthéré dans cet éther bromé, j'ai chauffé 25 gr. de ce produit avec un excès de soude caustique aqueuse à 20 0/0 pendant 1 heure. J'ai entraîné à la vapeur, j'ai épuisé deux fois à l'éther et séché sur du carbonate de potasse et j'ai rectifié. L'alcool bromé qui forme la fraction principale distille à 103-104° sous 30 mm. et possède les constantes physiques suivantes :

Analyse. — Subst., 0gr,2417; AgBr, 0gr,27467. — Calculé pour C^5H^9OBr : Br 0/0, 48.44. — Trouvé : Br 0/0, 48.36.

$n_\alpha^{20} = 1{,}501123$; $n_D^{20} = 1{,}50500$; $n_\beta^{20} = 1{,}513294$; $n_\gamma^{10} = 1{,}51164$; $d_4^0 = 1{,}47238$; $d_4^{20} = 1{,}44986$. (Poids de l'alcool bromé à 0° = 1,498903; à 20° = 1,475978; poids de l'eau à 4° = 1,018011.) — M. R. Calculé : 34.11 — Trouvé : 33,86.

L'action du brome sur le tribromure du triméthyléthylène peut théoriquement conduire à deux corps isomères susceptibles de donner un éther et un alcool bromé :

```
CH3  CH2Br          CH3  CH2-OCOCH3       CH3  CH2-OH          CH3  CH2-OH
   \ /                 \ /                   \ /                  \ /
   CBr    CH3COOK       C         NaOH        C       KMnO4        CO
   |     -------->      ||      -------->     ||    -------->  ..............
   CHBr                 CBr                   CBr                 COOH
   |                    |                     |                   |
   CH3                  CH3                   CH3                 CH3

CH3  CH3            CH3  CH3              CH3  CH3             CH3  CH3
   \ /                 \ /                   \ /                  \ /
   CBr    CH3COOK       C         NaOH        C       KMnO4        CO
   |     -------->      ||      -------->     ||    -------->  ..............
   CHBr                 CBr                   CBr                 COOH
   |                    |                     |                   |
   CH2Br                CH2OCOCH3             CH2OH               CH2OH
```

Pour faire le choix entre ces deux possibilités, j'ai soumis l'alcool bromé obtenu à l'oxydation par une solution de permanganate à 0,5 0/0 à froid. J'ai employé pour 5 gr. de dibromure, $3^{gr},16$ de permanganate. L'oxydation s'est faite très énergiquement. J'ai dirigé mes efforts surtout vers la recherche de l'acétone, car sa présence ou son absence tranchait immédiatement la question. Le produit d'oxydation est filtré et entraîné à la vapeur. En effet, d'après la formule I, il devrait se former de l'acétol, tandis que la formule II doit donner de l'acétone. Les premières fractions du produit distillé ont été essayées par la semicarbazide ; je n'ai même pas pu constater de traces d'acétone. Comme produits acides, je n'ai pu constater que la présence d'acide acétique et pas même de traces d'acide oxalique qui aurait pu se former à partir d'un tribromure possédant la formule II. L'acétol donne par oxydation, comme on le sait, uniquement de l'acide acétique et de l'acide carbonique. La question est donc résolue en faveur de la formule I.

Tétrabromo-1.(1).2.3-isopentane.

Pour l'obtention de ce tétrabromure, 130 gr. de tribromoisopentane, 90 gr. de brome (il faut toujours employer un excès de brome. étant donné qu'une certaine quantité est toujours entraînée par le courant de HBr) sont chauffés à reflux, au bain-marie pendant une heure, en présence de fer métallique. Le bromure formé est lavé à l'eau (il ne faut pas employer d'alcali, car il se forme une émulsion très stable) et fractionné dans le vide. La fraction principale distille à 155-156° sous 13 mm. ou à 160-161° sous 16 mm. La détermination exacte du point d'ébullition de ce tétrabromure, ainsi d'ailleurs que celle des polybromures en général, est assez difficile ; une faible élévation de la température du bain provoque aussitôt une élévation de la température, marquée par le thermomètre placé dans les vapeurs. Le tétrabromure est un liquide épais et incolore, ne cristallisant pas à — 80°, mais se prenant en une masse vitreuse. Il est tout à fait stable à l'air.

$n_{\alpha}^{20} = 1,60167$; $n_{D}^{20} = 1,60519$; $n_{\beta}^{20} = 1,615885$; $n_{\gamma}^{20} = 1,62768$; $d_{4}^{0} = 2,41822$; $d_{4}^{20} = 2,38358$. (Poids du produit à 0° = 11,407283 ; à 20° = 11,243875 ; poids de l'eau à 4° = 4,717223). — M. R. Calculé : 56.35. — Trouvé : 56.14.

L'action du brome sur le tribromure ci-dessus peut conduire à la formation des 4 isomères suivants :

(I)	(II)	(III)	(IV)
CH^3 CH^2-Br	CH^2Br CH^2-Br	CH^3 CH^2-Br	CH^3 CH^2-Br
CBr	CBr	CBr	CBr
CHBr	CHBr	CBr^2	CHBr
CH^2Br	CH^3	CH^3	CH^3

Parmi ces corps, seul le tétrabromure de la formule I a été déjà

préparé et cela par l'action du brome sur le dibromure de l'isoprène (1). Son point d'ébullition est de 155-160° sous 12 mm.

La première et la deuxième formules cadrent bien avec mes schémas. La formation de chacun de ces isomères dépend du degré de non-saturation des divers atomes de la molécule. Par contre, les formules III et IV seraient en contradiction avec mes conclusions. Pour pouvoir comparer ces corps avec mon tétrabromure, j'ai entrepris d'en faire la synthèse.

Pour déterminer la constitution de mon tétrabromure, je l'ai soumis d'une part à l'action de la potasse, d'autre part à l'action de la poudre de zinc. Dans le premier cas, j'ai obtenu un éther et dans l'autre une petite quantité d'isoprène que j'ai caractérisé par la formation du dibromo-glycol correspondant. P. F. 86°. Ce résultat nous oblige d'admettre la présence d'une certaine quantité de tétrabromure de la formule I, quantité qui, d'ailleurs ne dépasse certainement pas 10 0/0.

Pour la préparation de l'éther acétique, 40 gr. de tétrabromure, 100 gr. d'acide acétique et 56 gr. d'acétate de potasse sont chauffés, en agitant, à l'ébullition pendant trois heures. On dilue à l'eau, on extrait à l'éther et on fractionne. Après quelques rectifications, on isole une fraction Eb. = 144-146° sous 15 mm. (la majeure partie à 145°,2).

Analyse. — Subst., 0gr,2271; AgBr; 0gr,1870. — Trouvé : Br 0/0, 32.08. — Calculé pour $C^9H^{13}BrO^4$: Br 0/0, 30.18; $d^0 = 1{,}5364$; $d_4^{20} = 1{,}5146$; $n_D^{20} = 1{,}50409$. — M. R. Calculé : 54.37. — Trouvé : 51.82.

Je n'ai pas réussi à obtenir cet éther à un état de pureté plus grand, étant donné qu'il subit facilement des condensations et qu'il se décompose partiellement avec élimination d'acide acétique.

La saponification par la soude à 10 0/0 a donné une huile Eb = 154-156° sous 15 mm. et contenant 45,2 0/0 de brome (au lieu de 44,45 0/0). Il est évident qu'une petite quantité de bromure, distillant à une température voisine, ainsi que les faibles quantités du produit sur lequel j'ai opéré, aient permis une séparation complète. Ces faits semblent tout de même indiquer que le tétrabromure ne possède pas deux atomes de Br liés au même carbone, et que la réaction s'est faite d'après le schéma :

$$\begin{matrix} Br\text{-}CH^2 \\ Br\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!CBr\text{-}CHBr\text{-}CH^3 \longrightarrow \begin{matrix} CH^3\text{-}COO\text{-}CH^2 \\ CH^3\text{-}COO\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CBr\text{-}CH^3$$

$$\swarrow$$

$$\begin{matrix} HO\text{-}CH^2 \\ HO\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CBr\text{-}CH^3$$

Les propriétés du tétrabromure de la formule III ainsi que celles de ses dérivés, diffèrent notablement des propriétés de mon tétrabromure.

(1) Mokiewsky, *J. Soc. Ch. Russe*, 1898, t. 30, p. 885.

D'autre part, un tétrabromure ayant la constitution IV aurait dû conduire, soit à un éther dibromé non saturé, soit à une aldéhyde dibromée, dont je n'ai pas constaté la présence, même à l'état de traces.

Je n'ai pas réussi à préparer le tétrabromure IV par synthèse en partant de l'aldéhyde tiglique et de son dibromure. Ce dernier est en effet un corps très instable et s'altérant très rapidement.

Tétrabromo-1.2.3.3-isopentane.

Pour obtenir ce tétrabromure, j'ai suivi le schéma suivant :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ Br{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!CBr{-}CHBr{-}CH^3 \longrightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ Br{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CBr{-}CH^3$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ Br{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!CBr{-}CBr^2{-}CH^3$$

103 gr. de tribromo-isopentane sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'un entonnoir à robinet à de la potasse pulvérisée, placés dans un ballon relié à uu réfrigérant, sous 100 mm. de pression et une température du bain de 155-160°. Vers la fin de la réaction, on ajoute goutte à goutte de l'eau qui entraîne les derniers restes de dibromure. Le rendement en dibromure non saturé est de 60 0/0 Eb. = 95°,6 sous 40 mm. et 179°,5 sous 753 mm. avec légère décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,1775; AgBr, 0gr,29243. — Calculé pour $C^5H^8Br^2$: Br 0/0, 70.13. — Trouvé : Br 0/0, 70.11; $n_\alpha^{20} = 1.53725$; $n_D^{20} = 1,54141$; $n_\beta^{20} = 1,55230$; $n_\gamma^{20} = 1,56145$; $d_4^0 = 1,77529$; $d_4^{20} = 1,74611$. (Poids du produit à 0° = 1,807274; à 20° = 1,777561; poids de l'eau à 4° = 1,018011.) — M. R. Calculé : 40.85. — Trouvé : 40.99.

Le dibromure non saturé est un liquide très irritant, qui s'oxyde très rapidement. En déterminant l'indice de réfraction, il est indispensable d'ajouter au liquide un fragment de chlorure de calcium car, autrement, le liquide devient tellement trouble que la mesure devient impossible. Ce fait explique que les déterminations ci-dessus sont relativement peu exactes.

Pour me rendre compte de la position relative des deux atomes de brome, j'ai soumis le dibromure à l'action de la poudre de zinc en solution hydro-alcoolique. Il ne s'est produit aucune réaction. On sait que, seuls les bromures qui contiennent les atomes de brome fixés à des carbones voisins réagissent énergiquement dans ces conditions avec un fort échauffement spontané, tandis que les dibromures dans lesquels les atomes de brome sont fixés à des carbones éloignés l'un de l'autre (comme par exemple le dibromure de triméthylène) ne réagissent qu'à une température de 65-70°. Pour obtenir le tétrabromure, j'ai ajouté à 15 gr. de dibromure non saturé, dissous dans son volume de chloroforme, d'un seul coup, 10gr,5 de brome, dilué également avec du chloroforme, en

refroidissant dans l'eau. Le brome ne s'additionne que très lentement et il se fait un dégagement d'acide bromhydrique très net. Après avoir laissé reposer le mélange jusqu'au lendemain, j'ai lavé à la soude aqueuse, j'ai séché et j'ai distillé. La presque totalité du produit passe à 146° sous 14 mm. (1) ; on ne trouve pas de fraction distillant au-dessus de 146°.

Analyse du tétrabromure. — Subst., 0gr,1138 ; AgBr, 0gr,22037. — Calculé pour $C^5H^8Br^4$: Br 0/0, 82.45. — Trouvé : Br 0/0, 82.41.

Le tétrabromure possède les constantes physiques suivantes : $n_\alpha^{20} = 1{,}59557$; $n_D^{20} = 1{,}60157$; $n_\beta^{20} = 1{,}61222$; $n_\gamma^{20} = 1{,}62725$; $d_4^0 = 2{,}36200$; $d_4^{20} = 2{,}32906$. (Poids du bromure à 0° = 2,404545 ; à 20° = 2,371015 ; poids de l'eau à 4° = 1,018011.) — M. R. Calculé : 56.35. — Trouvé : 57.07.

Pour transformer le tétrabromure en acétate j'en ai chauffé 15 gr. avec 18 gr. d'acétate de potasse et 30 cc. d'acide acétique pendant 3 heures en agitant.

J'ai isolé un produit distillant à 116-117° sous 13 mm., dont je n'ai pas poursuivi l'étude. Je n'ai pas observé de fractions distillant plus haut.

On voit donc que les propriétés des deux tétrabromures sont nettement différentes.

Paris. Laboratoire privé de l'auteur.

N° 72. — Sur l'échange de groupements fonctionnels entre deux molécules. Passage des cétones aux alcools et inversement; par M. VERLEY.

(5.5.1925.)

Dans une communication précédente, nous avons montré que les alcools et les aldéhydes étaient susceptibles, dans certaines conditions, d'échanger entre eux leurs groupements fonctionnels, cet échange étant caractérisé par l'équation fondamentale :

$$R\text{-}\overset{(1)}{C}H(OMe)\text{-}O\text{-}\overset{(2)}{C}H^2\text{-}R = R\text{-}\overset{(1)}{C}H^2\text{-}O\text{-}\overset{(2)}{C}H(OMe)\text{-}R'$$

où l'on voit que le groupement O–Me émigre de la position (1) à la position (II). Le radical Me est constitué par un métal fournissant un alcoolate, à l'exception cependant du sodium qui n'a pas été envisagé, puisque les alcoolates sodés ont la propriété d'aldoliser la plupart des aldéhydes.

Nous avons tenté d'étendre cette réaction aux cétones et nos premiers essais ont porté sur la méthylnonylcétone, fondant à 15°, que l'on extrait aisément de l'essence de Rue d'Espagne.

(1) Si on prépare le dibromure non saturé par action de potasse alcoolique sur le tribromure, on obtient un produit qui se combine beaucoup plus énergiquement au brome, mais il donne un mélange de produits à partir duquel il est très difficile d'isoler le tétrabromure pur.

Dans un ballon contenant 200 grammes d'alcool absolu tenant en dissolution 10 grammes d'aluminium, on a introduit 40 grammes de méthylnonylcétone. Puis le mélange a été distillé lentement, en prenant soin de remplacer au fur et à mesure l'alcool qui passe à la distillation. L'opération prolongée pendant 10 heures n'a permis de déceler la formation que de traces d'éthanal, et l'on n'a pu régénérer la méthylnonylcétone inaltérée.

Si l'on examine la formule (I) du dérivé d'addition présumé de la méthylnonylcétone avec l'éthylate d'aluminium :

$$\underset{\displaystyle\text{(I)}}{CH^3\text{-}(CH^2)^7\text{-}\overset{(1)}{C}(CH^3)\text{-}O\text{-}\overset{(2)}{C}H^2\text{-}CH^3 \atop \quad\;\; | \atop \quad O\text{-}Al(OC^2H^5)^2} \qquad \underset{\displaystyle\text{(II)}}{CH^3\text{-}(CH^2)^7\text{-}\overset{(1)}{C}(CH^3)\text{-}O\text{-}\overset{(2)}{C}H(CH^3)\text{-}CH^3 \atop \quad\;\; | \atop \quad O\text{-}Al[OCH(CH^3)CH^3]}$$

on s'aperçoit immédiatement que les positions (1) et (2), entre lesquelles devrait se produire la migration prévue du groupement (O-Al($OC^2H^5)^2$) ne sont pas *équivalentes*. Il se peut que la position (1), où l'atome de carbone est relié à deux autres atomes de carbone, soit *privilégiée*, par rapport à la position (2) où l'atome de C n'est uni qu'à un seul atome de C et, dans ce cas, le groupement de (O-Al($OC^2H^5)^2$) n'a qu'une très faible tendance à se déplacer de la position (1) vers la position (2).

Nous avons donc été conduits à examiner la réaction dans un cas où la molécule, qui constitue l'hémi-acétal substitué aurait une formule *symétrique*, comme par exemple la formule (II) qui résulte de l'emploi de l'isopropylate au lieu de l'éthylate d'aluminium.

La préparation de l'isopropylate d'aluminium donne lieu à quelques difficultés. En effet, l'amalgame d'aluminium ne réagit pas sur l'alcool isopropylique dans les conditions où l'on obtient si facilement les aluminates, en partant des alcools primaires. Nous n'avons pas réussi davantage à faire dissoudre le magnésium dans les alcools secondaires. Il nous a fallu recourir à une méthode indirecte, basée sur une double décomposition.

Dans 500 grammes d'alcool isopropylique sec, bouillant de 81 à 83°, on a fait dissoudre 5 grammes de sodium, puis ajouté un peu de phtaléine qui colore le liquide en rouge vif. On a incorporé ensuite, petit à petit, en agitant énergiquement, une bouillie formée de chlorure d'aluminium anhydre, bien pulvérisé, et délayé dans une certaine quantité d'alcool isopropylique. On s'arrête quand la proportion théorique de $AlCl^3$ a été introduite ce qu'on reconnaît à la décoloration de la masse.

Il se forme un magma cristallin, mélange de chlorure de sodium et d'isopropylate d'aluminium très peu soluble dans l'alcool isopropylique. Le contenu du ballon additionné de 150 grammes de méthylnonylcétone est alors porté à l'ébullition et distillé très lentement par l'intermédiaire d'une longue colonne, qui laisse passer un liquide bouillant en dessous de 80° et qui n'est autre que l'alcool isopropylique entraînant une petite quantité d'acétone.

En prolongeant l'opération pendant vingt heures et en remplaçant au fur et à mesure l'alcool isopropylique qui distille, on

arrive à transformer la majeure partie de la méthylnonylcétone en méthylnonylcarbinol.

Quoique très lent, l'échange de la fonction cétone contre la fonction alcool secondaire a eu lieu dans les conditions de l'expérience.

Attribuant la lenteur de la réaction à la faible solubilité de l'isopropylate d'aluminium, nous avons songé à remplacer l'aluminium par un autre métal donnant un alcoolate plus soluble. Etant donné que les cétones résistent généralement bien à l'action des alcoolates sodés, lorsque ceux-ci se trouvent suffisamment dilués, l'emploi du sodium ne nous est plus interdit comme dans le cas des aldéhydes et nous avons choisi ce dernier métal, qui s'est trouvé répondre parfaitement au but proposé.

Dans un ballon contenant 500 grammes d'alcool isopropylique et 5 grammes de sodium en dissolution, on ajoute 200 grammes de méthylnonylcétone et l'on distille lentement à la colonne. La propanone se produit abondamment dès le début de la réaction et se sépare entraînant une certaine proportion d'alcool isopropylique.

La réaction est terminée quand il ne distille plus d'acétone, ce que l'on reconnaît à ce que le point d'ébullition atteint la température de 81°, ce qui exige 5 à 6 heures.

Le contenu du ballon débarrassé de l'alcool isopropylique est lavé à l'eau acidulée. Il se sépare une huile, qui, distillée dans le vide, est constituée par du méthylnonylcarbinol exempt de cétone.

Le rendement atteint 92 0/0 du rendement théorique.

Cette méthode s'applique avantageusement à un grand nombre de cétones et réussit dans la plupart des cas.

Les proportions de sodium à employer sont variables. Dans certains cas, il suffit d'une très faible quantité de métal; dans d'autres, au contraire, il faut employer une proportion beaucoup plus forte. Cela tient évidemment à ce que les hémi-acétals sodés correspondant aux diverses cétones se dissocient plus ou moins, suivant les cas, à cause de leur dilution dans un excès de liquide et ne peuvent exister que sous une certaine concentration.

Un autre point très important à noter, c'est que les acétones cycliques, tels que le camphre, la pulégone, la thuyone, la menthone ne sont pas susceptibles d'échanger leurs fonctions cétoniques contre la fonction alcool secondaire, même si l'on augmente beaucoup la concentration de l'isopropylate de sodium. Il est très propable que cet insuccès doit être attribué au fait que les cétones cycliques ne fournissent pas de dérivés d'addition avec les alcoolates.

L'échange des fonctions cétone et alcool secondaire ne se limite pas, bien entendu, à l'alcool isopropylique. Par exemple l'alcool octylique secondaire, distillé dans le vide à la colonne, en présence d'acétophénone et de 1 0/0 de sodium donne la méthylhexylcétone et le méthylphénylcarbinol.

Le cycle catalytique qui correspond aux faits que nous venons de décrire s'écrit de la façon suivante :

1° Formation de l'hémi-acétal sodé :

$$R\text{-}CO\text{-}CH^3 + CH^3\text{-}CH(R')\text{-}ONa = R\text{-}C(CH^3)(ONa)\text{-}O\text{-}CH(R')\text{-}CH^3$$

2° Migration du groupe ONa de l'hémi-acétal :

$$R-C(CH^3)(ONa)-O-CH(R')-CH^3 = R-CH(CH^3)-O-C(R')(ONa)-CH^3$$

3° Dissociation du nouvel hémi-acétal :

$$R-CH(CH^3)-O-C(R')(ONa)-CH^3 = R-CH(CH^3)-ONa + CH^3-CO-R'$$

4° Régénération de l'alcoolate primitif et fermeture du cycle :

$$R-CH(CH^3)-ONa + R'-CH(CH^3)OH$$
$$= R-CH(CH^3)OH + R'-CH(CH^3)-ONa$$

Dans l'écriture précédente, nous n'avons pas envisagé les cétones et les alcools secondaires de formule générale R-CO-R' et R''-CH(OH)R''' n'ayant jusqu'à présent étudié que les cétones et les alcools de la formule : $R-CO-CH^3$ et $R'-CH(OH)-CH^3$.

Nous pouvons donc conclure que les cétones sont, pour la plupart, susceptibles d'échanger leur fonction contre la fonction alcool secondaire. suivant un mécanisme tout à fait analogue à celui que nous avons établi pour les aldéhydes; mais tandis que pour les aldéhydes a la réaction d'échange vient toujours se superposer à la réaction de Tischenko, pour les cétones cette même réaction d'échange n'est accompagnée d'aucune autre réaction secondaire, sauf cependant dans un certain nombre de cas de phénomènes de condensation résultant de l'action des alcoolates.

Par exemple, dans la réduction de la méthyl-benzyl-cétone $C^6H^5-CH^2-CO-CH^3$, il se produit toujours, à côté du benzyl-méthyl-carbinol, un produit de polymérisation qui bout vers 215° sous la pression de 6 mm. et distille sans décomposition en fournissant une huile épaisse qui, à température ordinaire, se présente sous forme d'une masse vitreuse, parfaitement transparente et ressemblant à l'ambre. Le poids moléculaire de cette substance est double de la benzyl-méthyl-cétone et il s'agit très probablement d'une sorte d'aldolisation de cette cétone.

Dans tous les cas, on devra, pour éviter la formation de résines, étudier la quantité de sodium minima qui devra être employée pour obtenir la réaction d'échange.

Travail fait au laboratoire des recherches
des établissements Verley (Ile-Saint-Denis, Seine).

N° 73. — Notes de laboratoire. — L'α-chlorostyrolène; par MM. Charles DUFRAISSE et J. E. VIEL.

(1.4.1925.)

Quand nous avons entrepris la préparation d'α-chlorostyrolène très pur, par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acétophénone, les renseignements fournis par la bibliographie étaient assez peu encourageants : les premiers auteurs (1) qui en avaient

(1) C. FRIEDEL, *C. R.*, 1868, t. 67, p. 1192.
Cette note contient un renvoi à un mémoire antérieur, mais l'indi-

décrit la préparation ne paraissaient pas avoir aperçu la complexité des réactions en jeu, ce qui rendait leurs données peu utilisables. K. von Auwers entrevit les difficultés : « la suite des réactions, disait-il (1), C^6H^5-CO-CHR → C^6H^5-CCl^2-CHR → C^6H^5-CCl=CR a l'air très simple sur le papier... » ; mais d'après les données même de l'auteur, les produits obtenus par lui n'étaient pas toujours comparables entre eux, et par conséquent n'étaient pas purs.

Ayant exécuté notre travail avant les publications de Bourguel nous n'avons pas bénéficié des résultats de cet auteur, et nous avons dû apprendre à nos dépens que les choses se passaient encore moins simplement que ne le pensait von Auwers. C'est, en effet, à Bourguel (2) que revient le mérite d'avoir établi la complexité de la réaction du pentachlorure de phosphore sur les cétones, en caractérisant les produits formés, et d'avoir donné une théorie satisfaisante des diverses transformations.

Nous avions reconnu, nous aussi, qu'il devait se faire, en particulier. un dichlorure en α.β, C^6H^5-CHCl-CH^2Cl, par fixation de HCl sur le dérivé monochloré primitivement formé. La présence de chlorure de styrolène constituait à elle seule une raison suffisante pour faire rejeter la technique de von Auwers qui comporte l'emploi de la potasse alcoolique : l'élimination de HCl à partir du chlorure de styrolène pouvant fournir aussi bien les styrolènes ω-chlorés stéréoisomériques que le dérivé α-chloré, ou risquait d'aboutir non à un corps pur mais à un mélange d'isomères. Le fait a été démontré d'ailleurs pour le dibromure correspondant (3).

Voici, parmi les observations que nous avons eu l'occasion de faire, celles qui nous paraissent les plus intéressantes pour fixer la technique de préparation.

Ayant eu l'impression que le produit primitif de l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acétophénone était le styrolène monochloré (4). nous nous sommes attachés à obtenir cette substance d'emblée, sans réaction ultérieure. Dans ces conditions, le premier écueil que l'on devait chercher à éviter était l'altération du produit par des réactions accessoires, et tout spécialement par la fixation secondaire de l'acide chlorhydrique libéré : il fallait donc éloigner ce gaz aussi rapidement que possible du champ de la

cation bibliographique donnée ne correspond à aucun mémoire de Friedel. Plusieurs auteurs ont également reproduit cette indication.
C. Friedel, *Ann. Chim.* (4), 1869, t. **16**, 1869, p. 359.
Erlenmeyer, *D. ch. G.*, 1879, t. **12**, p. 1609.
Ladenburg. *Lieb. An.*, 1883, t. **217**, p. 105.
A. Béhal, *Soc. chim.* (2), 1888, t. 50, p. 632.
J. v. Nef, *Lieb. An.*, 1899, t. **308**, p. 264.

(1) K. v. Auwers, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 2799.
Le procédé de cet auteur a été utilisé depuis par : H. Ley et F. Rinke, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 776.

(2) Bourguel, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 823; — 1924, t. **178**, p. 1557; — *Soc. chim.* (4), 1924, t. **35**, p. 1629.

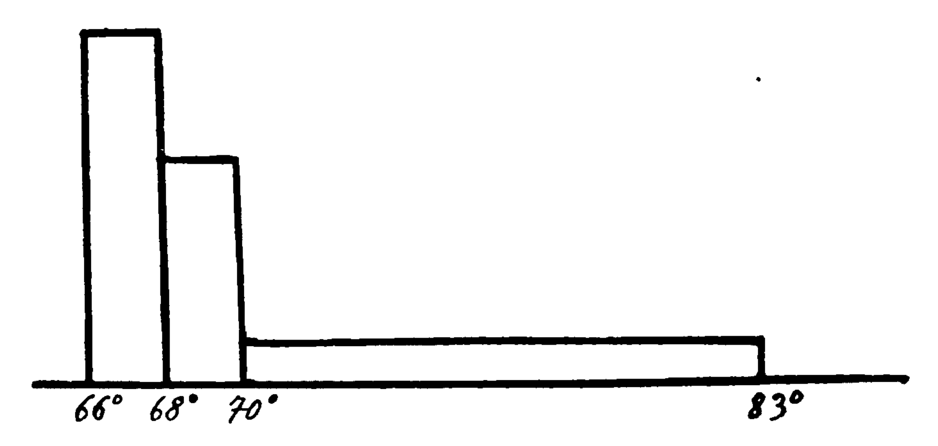
(3) J. V. Nef, *Lieb. An.*, 1899, t. **308**, p. 273.

(4) Cette opinion est également celle de Bourguel, tout au moins pour une part de la réaction.

réaction. Nous y sommes parvenus tout d'abord en diminuant la solubilité par élévation de la température, ce qui nous a valu déjà une amélioration notable. Mais les résultats ont été bien meilleurs quand nous avons eu recours à une méthode d'entraînement. La réaction était effectuée au sein d'un solvant léger maintenu à une vive ébullition : le gaz chlorhydrique était ainsi, dès sa libération, dilué, puis entraîné dans un torrent de vapeurs.

Dans une série d'opérations successives, on pouvait avoir déjà rapidement une idée de la valeur de chacune d'elles, en pesant la quantité d'acide chlorhydrique dégagé : on le recueillait, à cet effet, dans un barboteur de sûreté contenant un excès d'eau.

Par rectification, on observait ensuite comment se groupaient les diverses fractions. Un diagramme simplifié, du genre représenté sur la figure ci-dessous, est très commode pour comparer entre elles les diverses opérations : on porte sur un axe les températures et, sur l'intervalle de deux températures, on construit un rectangle ayant une superficie proportionnelle au poids de la fraction distillée dans cet intervalle.



La rectification et, d'une manière générale, la manipulation de l'α-chlorostyrolène demandent des précautions, en raison de la grande oxydabilité de ce corps. Au bout de quelques instants de séjour à l'air, le liquide commence à dégager les odeurs caractéristiques de l'aldéhyde formique et du chlorure de benzoyle, formés d'après la réaction :

$$C^6H^5\text{-}CCl{=}CH^2 + O^2 = C^6H^5\text{-}COCl + CH^2O$$

Mais en plus de cette réaction, il se produit, sous l'influence des peroxydes intermédiaires, des phénomènes de condensation qui aboutissent à des résines.

Pour purifier l'α-chlorostyrolène, nous avons effectué les rectifications successives dans le vide : le liquide était recueilli directement dans des ampoules, munies d'un étranglement, que l'on scellait avant de faire entrer l'air dans l'appareil. Le produit était ainsi conservé d'une rectification à l'autre, à l'abri de toute action de l'air.

La présence d'un solvant dans le milieu réactionnel offre l'avantage, en plus de celui qui a été indiqué ci-dessus, d'éviter, par suite de la dilution, une résinification trop intense des matières. Le choix de ce solvant n'est pas indifférent : de tous les liquides successivement essayés l'éther de pétrole (éb. = 50-80°) est celui qui a donné les meilleurs résultats.

Il a été reconnu qu'il était utile de mélanger à la poudre de pentachlorure des matières inertes. C'est le verre (débris de ballon, par exemple) grossièrement concassé qui convient le mieux : une poussière trop fine, telle le verre pilé ou encore le sable fin, se tasse sur le réactif et diminue le contact avec le liquide.

La technique décrite ci-dessous donne l'hydrocarbure chloré dans un état que nous estimons voisin de la pureté parfaite : il est exempt, en particulier, d'isomères et de produits d'altération par l'air. L'extrême oxydabilité de ce corps ne nous a pas permis de faire de purification par cristallisation dans un solvant à basse température, suivant le procédé indiqué par l'un de nous (1). Nous avons été ainsi privé d'un moyen supplémentaire de contrôler la pureté de notre produit : toutefois, le court intervalle de sa fusion (moins de 1 degré à — 23°) permet d'affirmer qu'il ne contient que très peu d'impuretés.

Technique de la préparation.

La réaction utilisée est celle de l'équation :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3 + PCl^5 = C^6H^5\text{-}CCl{=}CH^2 + POCl^3 + HCl$$

Dans un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un entonnoir à robinet, on introduit :

Pentachlorure de phosphore...............	260 gr.
Verre grossièrement fragmenté environ....	250 cc.

Après avoir bouché le ballon, on répartit le mieux possible la poudre sur les fragments par de simples mouvements de rotation, puis on ajoute :

Ether de pétrole (Eb. 50-80°)..............	125 cc.

On assujettit le réfrigérant et l'entonnoir et l'on porte le solvant à l'ébullition.

A ce moment, on fait couler peu à peu par l'entonnoir à robinet le mélange :

Acétophénone..........................	150 gr.
Ether de pétrole (Eb. 50-80°)..............	225 cc.

La vitesse à laquelle doit être versé le liquide est réglée par le

(1) Ch. Dufraisse, *Ann. Chim.* (9), 1922, t. **17**, p. 165.

débit de l'appareil de reflux : on doit verser aussi vite que le permet le reflux. Quand le dégagement tumultueux d'acide chlorhydrique a cessé, ce qui ne demande que quelques minutes, on laisse refroidir et l'on décante le produit de la réaction dans un ballon à distillation. On élimine alors, par distillation sous pression réduite (1), le solvant et la majeure partie de l'oxychlorure de phosphore, le ballon étant maintenu dans l'eau à 25°. Le résidu est versé sur un kilog de glace finement pulvérisée : l'huile décantée est lavée au bicarbonate de sodium, séchée et rectifiée dans le vide, avec une colonne Vigreux de 40 cm. de long.

Les rectifications successives sont effectuées en prenant la précaution de recueillir chaque fois les fractions dans des ampoules qui ont été munies d'un étranglement pour permettre de les sceller avant de faire rentrer l'air dans l'appareil. On conserve ainsi les fractions à l'abri de l'air, entre les opérations ; la purification est rendue incomparablement plus aisée par cette précaution.

Les quantités indiquées ci-dessus ont fourni :

Chlorostyrolène (Eb. 64° sous 9 mm., fus. —23°)...........	84 gr.
Acétophénone récupérée (Eb. 78° sous 10 mm., fus. 19°)....	14
Mélange des deux produits précédents (Eb. intermédiaire)..	24
HCl libéré pendant la réaction	35
Résidus	40

En déduisant l'acétophénone récupérée mais en ne tenant pas compte des produits utilisables restés dans le mélange dont la rectification n'a pas été poussée plus loin (2), on voit que le rendement en produit pur a été, pour l'opération décrite, de 54 0/0, alors que, d'après l'acide chlorhydrique libéré, on aurait dû avoir 84,5 0/0.

Analyse. — La prise d'essai est calcinée avec de la chaux pure et l'ion chlore est titré par la méthode Charpentier-Volhard, avec la modification de V. Rothmund et A. Burgstaller (3) [addition d'éther].

Subst. : $0^{gr},2179$, nitrate d'argent $20^{cc},14$ N/10, sulfocyanure $4^{cc},35$ N/10, Cl 0/0 25,7; subst. : $0^{gr},1560$. nitrate d'argent $20^{cc},14$ N/10, sulfocyanure $8^{cc},85$ N/10, Cl 0/0 25,7. Calculé : Cl 0/0 25,63 0/0.

Propriétés de l'α-Chlorostyrolène.

Liquide incolore, odeur aromatique ne tardant pas à être dominée par celle de l'aldéhyde formique puis par celle du chlorure de benzoyle, formés par oxydation, comme il a été dit plus haut.

Ebull. 64° sous 9 mm.; le produit s'altère un peu par distillation à la pression normale. Fusion de — 24° à — 23°. Densité à

(1) L'oxychlorure de phosphore peut être récupéré par condensation dans un mélange réfrigérant.

(2) Le fractionnement a été arrêté en raison de la petite quantité de matière : en réunissant les fractions semblables de plusieurs opérations, il y aurait une récupération intéressante à effectuer.

(3) *Zeit. anorg. Chem.*, 1909, t. 63, p. 330.

0° = 1,1224 ; à 10°,5 = 1,1131 ; à 20°,5 = 1.1029. Indice $N_D^{20,5}$ = 1,5584. Réfraction moléculaire trouvée 40.51, calculée = 39.94.

L'α-chlorostyrolène est assez résistant vis-à-vis de la potasse alcoolique ; en le chauffant 1 heure à 80° avec de la potasse alcoolique à 24 0/0, on ne lui enlève que 38 0/0 de son halogène et la réaction n'est même pas complète (78 0/0) après un chauffage de 3 heures en tubes scellés à 120°.

L'α-chlorostyrolène est très altérable à l'air : il se produit très rapidement une oxydation qui est accompagnée de phénomènes de condensation. Distillé et conservé dans le vide, le produit est beaucoup plus stable. Cependant, même dans ce cas, il ne se maintient pas indéfiniment sans altération. Un échantillon distillé et conservé dans le vide depuis quatre ans a donné, à l'examen, les résultats suivants : dist. de 67°,5 à 75° sous 11 mm., résidu 11 0/0. La fraction recueillie entre 67°,5 et 68°, environ 30 0/0, présentait les caractères suivants qui sont voisins de ceux du produit pur initial : $D_{20,5}$ = 1,1027 ; $N_D^{20,5}$ = 1.5580 ; F. = — 23°,5.

N° 74. — Sur une méthode générale de synthèse de dérivés allylés; par M. Léonce BERT.

(1.4.1924.)

La nature et l'intensité du parfum de l'aldéhyde *p*-cuménacétique récemment découverte par nous (*C. R.*, t. **177**, p. 550 ; 1923), nous ont engagé à préparer une série d'aldéhydes nouvelles à noyau *p*-cyménique. La difficulté d'obtention, par les procédés connus, des homologues de la thymylaldéhyde nous a conduit à imaginer la méthode de préparation suivante :

Lorsqu'on traite, au sein du toluène bouillant, une combinaison organomagnésienne mixte par une quantité équimoléculaire de dichloro-1.3-propène (1), il se produit une double composition, conformément à l'équation :

(I) $R.MgX + CH^2Cl.CH{=}CHCl = R.CH^2.CH{=}CHCl + MgXCl$

L'éther chloré de l'alcool vinylique substitué, ainsi obtenu, donne comme on sait, par saponification, l'aldéhyde $R.CH^2.CH^2.CHO$, par suite de l'isomérisation :

$$R.CH^2.CH{=}CH.OH \rightarrow R.CH^2.CH^2.CHO$$

Nous décrirons ci-dessous l'expérience fondamentale qui nous a permis de poser l'équation (I).

L'action du dichloro-1.3-propène sur le bromure de phénylmagnésium fournit, avec un rendement à peu près quantitatif, un liquide incolore, à forte odeur benzénique, auquel l'analyse assigne la

(1) Le dichloréthylène $CHCl = CHCl$ ne réagit pas, dans ces conditions.

formule C^9H^9Cl et qui possède les caractéristiques suivantes :

$$E \text{ corr. } 212\text{-}214^\circ ; \quad E_{18} = 97^\circ ; \quad d_4^{14} = 1.073 ; \quad n_D^{14} = 1.545$$

d'où : $$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 44.93 ; \quad R_m = 44.56$$

Des deux composés de formule C^9H^9Cl susceptibles de prendre ici naissance, l'un est le chlorure de styryle, déjà connu :

$$C^6H^5.CH{=}CH.CH^2Cl$$

l'autre, l'ω-chlorallylbenzène, inconnu :

$$C^6H^5.CH^2.CH{=}CHCl$$

La mobilité beaucoup plus grande de l'halogène, dans le bromure d'allyle que dans le bromure de vinyle, par exemple, faisait prévoir que dans le dichloro-1.3-propène l'atome de chlore en position 3 serait plus labile que celui placé en 1 et par suite participerait seul à la double décomposition, en formant de l'ω-chlorallylbenzène.

Le fait que le rendement eu dérivé C^9H^9Cl ne varie pas quand on introduit le dichloro-1.3-propène dans le magnésien au lieu de faire l'inverse. vient à l'appui de cette prévision, car le chlorure de styryle formé eût dû, en présence d'un excès de magnésien, se transformer partiellement en carbure $C^6H^5.CH = CH.CH^2.C^6H^5$ et abaisser d'autant le rendement en composé C^9H^9Cl. (Barbier et Grignard, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 841; Tiffeneau, *C. R.*, t. **139**, p. 481.)

Les faits suivants sont plus décisifs :

L'odeur du chlorure de styryle est sensiblement plus agréable que celle du produit C^9H^9Cl obtenu, et surtout son point d'ébullition est très différent : Rupe et Bürgin *(D. ch. G.*, t. **43**, p. 172; 1910) donnent, en effet, $Eb_{12} = 116\text{-}117^\circ$ et Sloïm *(Thèse de Clermont-Ferrand*, p. 60; 1923) $Eb_{22} = 125\text{-}126^\circ$, au lieu que pour notre produit $Eb_{18} = 97^\circ$.

Au point de vue chimique, le chlorure de styryle réagit sur le magnésium en donnant deux carbures : le 1.6-diphéuylhexadiène-1.5 et le 1.4-diphénylhexène-1. (Rupe et Bürgin, *loc. cit.*)

Mélangé avec une quantité équimoléculaire de diméthylaniline, il se transforme au bout de quelques jours en une masse vitreuse déliquescente de chlorure de diméthyl-phénylstyrylammonium, avec lequel on peut obtenir aisément, soit du phénate de styryle, cristallisé en lamelles blanches F. 62°, soit des enlevages rouge orangé sur tissu teint en indigo (Sloïm, (*loc. cit.*).

Le composé C^9H^9Cl obtenu par nous, ne donnant aucune de ces réactions, nous concluons que nous avons affaire à de l'ω-chlorallylbenzène.

Il est remarquable que ce composé résiste opiniâtrement à la saponification : il se retrouve, en effet, inaltéré après plusieurs

heures de chauffage en tube scellé, avec de l'eau et de la litharge, poussé jusqu'à 200°.

Chauffé par contre au reflux, vers 130-135°, avec trois molécules de potasse caustique en morceaux et son poids d'alcool absolu, il se transforme rapidement et quantitativement en ω-éthoxyallylbenzène :

$$C^6H^5.CH^2.CH{=}CH.OC^2H^5$$

liquide incolore, à odeur balsamique douce :

$$E_{22} = 127\text{-}128°; \quad d_4^{15} = 0.970; \quad n_D^{15} = 1.547$$

d'où : $$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 52.96; \quad R_m = 51.15$$

Trouvé : I.................	C = 82.0	H = 8.72
— II.................	C = 82.15	H = 8.60
Calculé pour $C^{11}H^{14}O$......	C = 81.5	H = 8.64

Mis à bouillir avec 2 parties d'acide sulfurique au cinquième ou bien chauffé en tube scellé, vers 150°, avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, l'ω-éthoxyallylbenzène se transforme en une huile épaisse, couleur marron, plus dense que l'eau, à odeur aromatique rappelant la cannelle. Nous n'avons pu obtenir, jusqu'ici, avec cette huile ni combinaison bisulfitique, ni semicarbazone. Nous pensons avoir affaire à un produit de condensation, sous l'influence des acides, de l'aldéhyde hydrocinnamique.

Par le bon marché relatif du dichloro-1.3-propène (1) qu'elle met en œuvre, par sa facilité d'exécution et par les rendements élevés qu'elle fournit, la méthode de préparation de dérivés allylés que nous venons de faire connaître nous semble présenter un grand intérêt. Elle comporte, en effet, dans son champ d'application, la découverte de nombreux carbures et dérivés acétyléniques et une nouvelle méthode générale synthétique de préparation des aldéhydes.

Son développement fait l'objet partiel d'une thèse de doctorat en cours.

N° 75. — La constitution de la phtalhydrazide; par MM. Dan RADULESCU et Victor GEORGESCU.

(19.3.1925.)

En faisant réagir l'hydrate d'hydrazine sur la phtalimide en solution alcoolique, von Rothenburg (2) obtint une substance incolore fondant à 250-255°, à laquelle il assigna la formule (I), car

(1) Ce composé s'obtient, en effet, aisément et avec un rendement d'environ 75 0/0 par réaction à chaud de 3 molécules de dichlorhydrine de la glycérine sur 2 molécules d'oxychlorure de phosphore. (Hill et Fischer, *Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 2582.)

(2) Von Rothemburg, 1894, *D. ch. G.*, t. **29**, p. 694.

elle réagissait facilement avec les aldéhydes et les cétones, en donnant des hydrazones bien caractérisées.

En faisant réagir l'hydrate d'hydrazine sur l'anhydride phtalique en solution alcoolique, Försterling (1) obtint une substance différente, fondant au delà de 300°, qui ne réagissait pas avec les aldéhydes, donnait des sels monométalliques et à laquelle il assigna la constitution d'une dihydrazide symétrique (II).

M. Mihailescu enfin (2), en faisant réagir l'acétate d'hydrazine sur uue solution d'anhydride phtalique dans l'acide acétique glacial, obtint, lui aussi, une substance incolore fondant au delà de 300°, à laquelle il donna la formule d'une *n*-amino-phtalimide (III).

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C{=}N{-}NH^2\\ >O\\ C{=}O\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O{=}C{-}NH\\ |\\ O{=}C{-}NH\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle N{-}NH^2$$

(I) (II) (III)

Malgré la ressemblance frappante des conditions de synthèse et des réactions, M. Mihailescu considère la substance qu'il a obtenue, comme différente de celle de Försterling, non seulement parce qu'il obtieut un dérivé monoacétylé à point de fusion différent de celui de Försterling, mais aussi un dérivé diacétylé et enfin parce qu'il obtient avec l'aldéhyde cinnamique un dérivé $C^{17}H^{12}O^2N^2$.

Comme d'après la théorie de l'un de nous (3), les *n*-amino-phtalimides, tout comme les *n*-amino-naphtalimides, doivent être colorées en jaune et faiblement basiques, ce que l'expérience vérifie très exactement pour la N-amino-naphtalimide (IV) (4) et la phenylméthyl-N-amino-naphtalimide (V) qui sont effectivement jaunes et

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}C{=}O\\ C{=}O\end{matrix}\right\rangle N{-}NH^2 \qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle N{-}N{-}C^6H^5 \ (N{-}CH^3)$$

(IV) (V)

d'une très faible basicité, et comme le produit de M. Mihailescu était incolore et acide, ces résultats nous parurent d'autant plus douteux, que l'ensemble des trois réactions si semblables, qui devaient mener à des produits de constitution si différente nous semblait invraisemblable.

(1) Försterling, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1895, t. **51**, p. 371.

(2) Mihailescu et L. Florescu, *Bull. sect. scient. de l'Académie roumaine*, t. **8**, p. 303-320 ; *Centralblatt*, 1924 (2), 1950.

(3) Dan Radulescu, *Bull. Soc. St. Cluj.*, 1922, t. **1**, p. 356-360 ; t. **2**, p. 147-186.

(4) A. Ostrogovich et M. Mihailescu, *Gazz. chim. ital.*, (2), 1911, t. **41**, p. 1-51

Nous avons donc repris les trois synthèses ci-dessus et nous avons constaté, avec peu de surprise d'ailleurs, qu'elles menaient à un seul et même produit défini et stable : la phtalhydrazide de Försterling (II).

Le produit brut de v. Rothemburg, qui, à l'état brut, fond à environ 250°, est un mélange sur la composition duquel nous reviendrons plus tard et qui est constitué pour la majeure partie par la phtalhydrazide et le phtalimidate d'hydrazonium. Après une ou deux recristallisations de l'acide acétique glacial, on en obtient une substance unique fondant à 333-334°.

Les propriétés, la forme cristalline, le point de fusion (épreuve du mélange) des produits obtenus d'après les recettes de Försterling, Mihailescu et v. Rothemburg sont, après purification, absolument identiques.

Il ne s'agissait plus qne d'établir quelle constitution il fallait attribuer à cette substance.

Le choix n'était pas difficile. Nous avons pu apporter les preuves expérimentales que la constitution est bien celle d'une dioxohydrophtalazine (phtalhydrazide) (II) telle que la lui avait assignée Försterling.

Voici ces preuves, dans l'ordre de leur importance croissante :

1° La substance est incolore, fond à une température supérieure à 300° (effet de l'accumulation des groupes amides vrais); tandis que les substances qui possèdent indiscutablement la structure d'une *n*-amino-phtalimide, fondent beaucoup plus bas (par ex. V fond à 189-190°) et sont colorées.

2° La *n*-amino-naphtalimide (IV) réagit nettement et rapidement avec les aldéhydes aryliques ou gras. La phtalhydrazide ne réagit dans les mêmes conditions avec aucun aldéhyde.

3° La substance est nettement acide au tournesol, ce qui ne peut s'expliquer que par la tautomérisation en monooxy (VI) et dioxydérivé (VII) :

$$C^6H^4\begin{cases}CO-NH\\ \quad\ \ |\\ CO-NH\end{cases} \rightleftarrows C^6H^4\begin{cases}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}=N\\ \quad\ \ |\\ CO-NH\end{cases} \rightleftarrows C^6H^4\begin{cases}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}=N\\ \quad\ \ |\\ \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=N\end{cases}$$

(VI) (VII)

4° M. Mihailescu, pour expliquer l'acidité de la substance et la formation des sels alcalins, admet une hydrolyse très facile de la substance, suivant le schéma :

$$C^6H^4\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}>N-N\begin{cases}H\\ H\end{cases} \rightleftarrows C^6H^4\begin{cases}CO-\underset{\displaystyle H}{N}-NH^2\\ CO^2H\end{cases}$$

(VIII)

Cette hypothèse d'une facile hydrolyse est en contradiction avec les données expérimentales suivantes :

a) L'hydrazide ne peut être hydrolysée ni par les acides ni par les alcalis concentrés et à l'ébullition.

b) Les solutions alcalines de l'hydrazide devraient, si elles avaient la constitution VIII, réduire la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale d'argent. C'est le contraire qui arrive.

c) L'hydrazide donne un sel d'argent extrêmement stable à la lumière et à la chaleur (il ne se décompose et ne fond pas encore à 200°), ce qui serait impossible pour un sel de l'acide (VIII).

On est donc forcé d'admettre, pour les sels monométalliques, la formule dérivée de VI :

5° La solution alcaline de la substance (VI) doit donner avec le sulfate de méthyle un méthoxy-dérivé (IX *a* et *b*), qui doit être amphotère : la forme IX *a* doit être basique, la forme énolique XIII *b* doit se dissoudre dans les alcalis.

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO-NH\\ \quad\;\, |\\ C=N\\ |\\ OCH^3\end{array}\right. \quad\rightleftarrows\quad C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OH\\ |\\ C=N\\ \quad\;|\\ C=N\\ |\\ OCH^3\end{array}\right.$$

(IX *a*) (IX *b*)

C'est ce que l'expérience confirme point pour point.

L'oxy-4-méthoxy-phtalazine (IX), obtenue par nous, est soluble aussi bien dans les alcalis que dans les acides forts.

6° Le sel alcalin (IX *b*) doit donner avec le sulfate de méthyle la 1.4-diméthoxy-phtalazine qui doit se dissoudre seulement dans les acides.

On obtient en effet une substance qui est réellement insoluble dans les alcalis, nettement basique, donne un chlorhydrate, un chloroaurate et un chloroplatinate. Le chloroaurate se transforme peu à peu en perdant HCl dans un sel complexe.

Cette expérience est cruciale pour la constitution de la substance. En effet, dans le cas où l'on admet la formule de M. Mihailescu, le dérivé diméthylé devrait être formulé ainsi :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right\rangle N-N\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\ CH^3\end{array}\right.$$

(X)

Ce qui mène au dilemme suivant : Si (III) est acide à cause de l'hydrolyse (suivant VIII) pourquoi (X) est-il basique, ne donne-t-il plus de sels et n'est-il plus hydrolysable ?

Pour les dér. mono et diméthylés, on doit considérer aussi la possibilité de la méthylation à l'azote suivant (XI) et (XII), telle

que l'a formulé Försterling (*loc. cit.*) pour certains autres dérivés et pour les sels.

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}CO\text{-}N\text{-}CH^{3}\\ \qquad\;|\\ CO\text{-}NH\end{array}\right. \quad \text{(XI)} \qquad\qquad C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}CO\text{-}N\text{-}CH^{3}\\ \qquad\;|\\ CO\text{-}N\text{-}CH^{3}\end{array}\right. \quad \text{(XII)}$$

(XI) devrait être seulement acide et (XI) et (XII) aussi peu basiques que l'hydrazide (II) elle-même, car ce sont des amides vrais.

Par suite de la basicité, la structure des dérivés méthylés est parfaitement et définitivement assurée et avec elle la constitution du phtalhydrazide.

D'ailleurs, seules les formules (IX) expliquent l'énorme abaissement du point de fusion causé par la méthylation. En effet (II) fond à 334°, (IX) à 232° et le diméthylé à 77°.

C'est exactement le même cas que pour l'acide cyanurique et ses *o*-éthers (1).

Cette dernière observation ne laisse plus aucun doute sur la constitution des dérivés acétylés de la substance et de son méthoxy-dérivé (voir la partie expérimentale).

La phtalhydrazide donne deux dérivés diacétylés, et un dérivé monoacétylé.

L'un des dérivés diacétylés (XIII *a*) fond à 134°; le deuxième (XIII *b*) fond à 126°; le dérivé acétylé du monométhoxy dérivé (XIV) fond à 142°.

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}CO\text{-}NH\\ \quad\;\;|\\ C{=}N\\ |\\ O\text{-}COCH^{3}\end{array}\right. \quad \text{(XV)} \qquad\qquad C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}CO\text{-}N\text{-}COCH^{3}\\ \quad\;\;|\\ C{=}N\\ |\\ O\text{-}COCH^{3}\end{array}\right. \quad \text{(XIII } a\text{)}$$

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}O\text{-}COCH^{3}\\ |\\ C{=}N\\ \quad\;\;|\\ C{=}N\\ |\\ O\text{-}COCH^{3}\end{array}\right. \quad \text{(XIII } b\text{)} \qquad\qquad C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}OCH^{3}\\ |\\ C{=}N\\ \quad\;\;|\\ C{=}N\\ |\\ O\text{-}COCH^{3}\end{array}\right. \quad \text{(XIV)}$$

Les dérivés (XIII *b*) et (XIV) *sont solubles dans les acides*, ce qui ne s'expliquerait pas si on admettait la formule d'une *n*-aminophtalimide. (XIII *a*) s'hydrolyse facilement en menant au produit (XV).

7° Sous l'action du pentachlorure de phosphore on obtient un chlor-oxy-4-phtalazine et une dichloro-1.4-phtalazine, dont la dernière ne put pas être obtenue à l'état de pureté.

(1) Klasson, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1886 t. 33, p. 130; Neff, *Liebigs Annalen der Chemie*, 1895, t. 287, p. 310; Hantzsch, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 1006.

8° L'action du pentasulfure de phosphore mène à la dithio-1.4-phtalazine dont nous n'avons pas encore terminé l'étude.

Conclusions.

On ne connaît pas encore la *n*-amino-phtalimide (III) qui, pour le moment, doit être rayée de la littérature.

La constitution de la phtalhydrazide est réellement celle donnée par Försterling (1) (II) et acceptée par Th. Curtius (2).

Partie expérimentale.

Phtalhydrazide (formules II, VI et VIII).

Les produits bruts obtenus par les méthodes de v. Rothemburg et de Försterling (*loc. cit.*) ne sont pas purs. La méthode de M. Mihailescu mène directement à un produit pur.

Recristallisés deux fois dans beaucoup d'acide acétique les produits des trois réactions se montrent identiques.

Point de fusion du produit de Rothemburg 332-334° (bain de nitrate) celui du produit de Försterling 333-334°; enfin celui de Mihailescu 334°. Épreuve du mélange I/II 333-334°; I/III 334-335°; II/III 333-334°

Les substances ont la même forme cristalline : ortho- et clinopinacoïdes monocliniques bien développés et très réfringents. Extinction parallèle aux arêtes de l'orthopinacoïde, inclinée d'environ 21-22° sur l'arête du clinopinacoïde.

Elles sont très peu solubles dans l'eau; un peu plus à chaud. La solution aqueuse est acide au tournesol et se laisse titrer assez nettement comme un acide monobasique. C'est pourtant un acide plus faible que l'acide carbonique, car le sel alcalin est précipité par un courant de gaz carbonique.

La solution aqueuse de l'hydrazide libre donne avec le nitrate d'argent à l'ébullition un précipité cristallin, formé de longs cristaux soyeux. La réaction est incomplète si l'on n'a soin d'ajouter peu à peu un équivalent de base, pour neutraliser l'acide nitrique mis en liberté. Les cristaux (tricliniques) sont très stables à la lumière et à la chaleur. Ils peuvent être maintenus pendant des heures entières à l'ébullition, en présence d'un excès de sel d'argent, sans s'altérer. Le sel retient encore une molécule d'eau qu'il ne perd pas encore à 150-160°.

Analyse. — Subst., 0gr,1439; Ag, 0gr,0546; Ag 0/0, 37.94; subst., 0gr,1109; Ag, 0,0416; Ag 0/0, 37.51. — Calculé pour $C^{8}H^{5}O^{2}N^{2}Ag + H^{2}O$: Ag 0/0, 37.60.

La solution du sel alcalin laissée plusieurs jours ou portée à l'ébullition pendant plusieurs minutes avec la liqueur Fehling ne la réduit pas. Elle ne réduit pas non plus le nitrate d'argent ammoniacal.

(1) Försterling. (*Loc. cit.*).
(2) Curtius, *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 1165; *J. pr.* (2), 1915, t. 91, p. 92.

Une solution acétique des aldéhydes formique, acétique, benzoïque salicyclique, anisique, pipéronylique ou cinamique, portée à l'ébullition pendant plusieurs heures avec l'hydrazide ne la dissout que très peu et la laisse ensuite déposer inaltérée.

On peut aussi faire bouillir l'hydrazide avec l'un des aldéhydes précédents en solution alcoolique, avec le même résultat négatif.

Méthoxy-oxy-4-phtalazine (IX a et b).

8 gr. d'hydrazide sont dissous dans 30 cc. d'hydrate de potassium à 20 0/0 et à la solution chauffée au bain-marie au réfrigérant à reflux. On ajoute 20 gr. de sulfate de méthyle en agitant énergiquequement. On laisse refroidir, on ajoute encore 20 gr. de sulfate de méthyle (un grand excès) et on laisse jusqu'au lendemain dans un lieu frais.

Le lendemain, le liquide est rempli d'un précipité blanc formé par des cristaux prismatiques brillants bien développés, nacrés, très réfringents, qui sont le diméthoxydérivé.

On filtre à la trompe, on lave bien à l'eau froide. L'eau-mère contient le monométhoxy-dérivé sous la forme de sel de sodium qu'on précipite par un acide minéral.

Le précipité, filtré à la trompe, lavé à l'eau, recristallisé de l'alcool et desséché à 150° est très pur et fond à 232°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1331; N 0/0, 19cc,5 à 727mm,5 et 25°; N 0/0, 15.85; II. Subst., 0gr,1118; CO^2, 0gr,2500; H^2O, 0gr,0455; C 0/0, 60.98; H 0/0, 4.52. — Calculé pour $C^9H^8O^2N^2$: C 0/0, 61.36; H 0/0, 4.52; N 0/0, 15.91.

La substance est soluble, aussi bien dans les acides forts que dans les alcalis. Les sels avec les acides forts sont hydrolysables par l'eau.

Dérivé acétylé de la méthoxy-1-oxy-4-phtalazine.

6 gr. méthoxy-1-4-phtalazine sont dissous dans 18 parties d'anhydride acétique et la solution est maintenue pendant 30 minutes à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Par refroidissement, le dérivé acétylé en dépose sous la forme d'aiguilles incolores, bien développées, qu'on filtre à la trompe, on lave à l'éther et on dessèche dans le vide sur la chaux sodée à 100° pendant 4 heures. F. 141°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1456; N 0/0, 17cc,2 à 740 mm. et 20°; N 0/0, 12.93; II. Subst., 0gr,2261; CO^2, 0gr,4976; H^2O, 0gr,0962; C 0/0, 60.02; H 0/0, 4.72. — Calculé pour $C^{11}H^{10}O^3N^2$: C 0/0, 60.55; H 0/0, 4.58; N 0/0, 12.84.

La substance est soluble dans les acides minéraux dilués. Soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Si elle avait la constitution

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\CO\end{matrix}\right\rangle N - N\left\langle\begin{matrix}CH^3\\ \\CO.CH^3\end{matrix}\right.$$

elle ne devrait pas être soluble dans les acides, au contraire la substance (XIV) doit être nettement basique.

Diméthoxy-1.4-phtalazine.

Le produit de l'action du sulfate de méthyle sur (IX), ou bien la substance cristalline insoluble dans les alcalis qui se dépose comme produit direct de l'action du sulfate de méthyle sur la phtalhydrazide (voir plus haut) est filtrée, lavée à grande eau, desséchée et reprise par l'éther. La substance très soluble dans l'éther s'en dépose, par concentration, sous la forme de très longues, fines et soyeuses aiguilles qui fondent à 77°. Elles sont desséchées dans le vide pendant 3 jours.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1380; CO^2, 0gr,3180; H^2O, 0gr,0700; C 0/0, 62.83; H 0/0 5.63; II. Subst., 0gr,1072; N^2, 15 cc. à 725 mm. et 22°; N 0/0, 15.01; III. Subst. 0gr,1201; CO^2, 0gr,2772; H^2O, 0gr,0548; C 0/0, 62.95; H 0/0, 5.06. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2N^2$: C 0/0, 63.15; H 0/0, 5.26; N 0/0, 14.70.

La substance est dimorphe. Les cristaux obtenus de l'éther à basse température, se transforment peu à peu dans une poudre microcristalline appartenant au système rhomboédrique.

Elle est insoluble dans les alcalis et ne réduit pas la liqueur Fehling.

Elle est soluble daus les acides minéraux dilués, en excès. On peut, en dissolvant la substance dans un excès d'acide chlorhydrique fumant chaud, obtenir, par refroidissement, le chlorhydrate bien cristallisé, en aiguilles longues, groupées radiairement.

La solution chlorhydrique donne avec les chlorures d'or et de platine des chloroplatinates qui ne se dissolvent ni ne s'altèrent lorsqu'on porte à l'ébullition leur solution; le chloroplatinate sec est stable. Les sels n'ont pas la constitution normale. Ce sont des complexes très stables qu'on peut chauffer sans altération à 150°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1298; Au, 0gr,0367; Au, 0/0, 28.27; II. Subst. 0gr,1180; Au, 0gr,0332; Au, 0/0, 28.13. — Calculé pour $C^{10}H^{10}N^4O^4Cl^3Au$: Au 0/0, 28.84.

Dérivé diacétylé de la phtalhydrazide.

La phtalhydrazide donne deux dérivés diacétylés isomères, selon les conditions de travail : un dérivé stable (XIII *b*) fondant à 126°, et un dérivé labile fondant à 133°.

a) Le premier est obtenu en acétylant la substance en présence de l'acétate de sodium anhydre :

4 gr. de phtalhydrazide sont suspendus dans 12 gr. d'anhydride acétique, en ajoutant 2 gr. d'acétate de sodium anhydre, en poudre fine.

On chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 1/2 heure.

Par refroidissement le dérivé diacétylé se dépose à l'état de poudre cristalline fine et blanche. On ajoute 2 volumes d'éther et on filtre.

On lave à l'eau, sur le filtre, et on recristallise dans un peu d'alcool bouillant.

Poudre cristalline fondant à 126°.

Analyse. — I. Subst., 0gr, 2872; N 0/0, 29cc,9 à 738 mm. et 21°; N 0/0, 11.44; II. Subst 0gr,1562; CO^2, 0gr,3324; H^2O, 0gr,0620; C 0/0, 58.10; H 0/0, 4.51. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^4N^2$: C 0/0, 58,53; H 0/0, 4.06; N 0/0, 11.37.

La substance n'est pas altérée par ébullition dans l'alcool. Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré 1.17. La solution d'abord claire, s'hydrolyse peu à peu en laissant précipiter l'hydrazide.

b) La même réaction, effectuée en dissolvant seulement l'hydrazide dans l'anhydride acétique pur en excès, en précipitant par l'éther, lavant à l'éther absolu et desséchant à 110° sur de la chaux sodée, dans le vide, mène au dérivé diacétylé de M. Mihailescu (*loc. cit.*) fondant à 134° (XIII *b*).

Il a la même composition centésimale que le précédent mais il est différent. (Epreuve du mélange 110°).

Il n'est pas soluble dans les acides.

C'est celui qui fond à 126° qui correspond à la formule (XIII *a*) tandis que le produit de Mihailescu, fondant à 134° correspond très probablement à la formule (XIII *a*) ce qui explique son manque de basicité et sa facile alcoolyse.

Traité par l'alcool bouillant, il s'y dissout, en donnant le dérivé monoacétylé de M. Mihailescu, fondant à 170°, suivant le schéma :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO-N-CO-CH^3\\ \quad\;\; |\\ C=N\\ |\\ O-COCH^3\end{array}\right. + C^2H^5OH \rightarrow C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO-NH\\ \quad\;\; |\\ C=N\\ |\\ O-COCH^3\end{array}\right. + CH^3-CO^2-C^2H^5$$

On observe pendant l'ébullition l'odeur caractéristique de l'éther acétique.

Oxy-1-chloro-4-phtalazine.

Un mélange de 8 gr. d'hydrazide, 10 gr. d'oxychlorure et 20 gr. de pentachlorure sont chauffés au bain métallique à 140° (température du bain) jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz chlorhydrique. Après 4 heures tout dégagement est fini et le liquide obtenu, qui commence déjà à cristalliser, est jeté sur la glace pilée, filtré à la trompe et lavé longuement à l'eau.

La masse jaunâtre est partiellement soluble dans l'éther, la partie soluble qui se dépose par l'évaporation de l'éther, fondant entre 159-188°, est un mélange de dichlorodérivé et de composés du phosphore que nous n'avons pas réussi à séparer complètement. L'acide acétique l'hydrolyse en donnant le dérivé monochloré.

La partie insoluble dans l'éther, dissoute dans l'acide acétique glacial bouillant, s'en dépose à l'état de fines aiguilles d'un crème très pâle fondant nettement à 274° et qui est le dérivé monochloré de l'oxyphtalazine :

Analyse. — I. (Méthode de Dennstedt). Subst., 0gr,1603; CO^2, 0gr,3120; H^2O, 0gr,0410; Cl, 0gr,0308; C 0/0, 53.08; H 0/0, 2.84; Cl 0/0, 19.21; II. Subst. 0gr,2283; N 0/0, 34 cc. à 730 mm. et à 22°; N 0/0, 16.09. — Calculé pour $C^8H^5ON^2Cl$: C 0/0, 53.19; H 0/0, 2.72; Cl 0/0, 19.64; N 0/0, 15.51.

Le dichlorodérivé impur bouilli avec l'acide acétique glacial laisse déposer la chloro-1-oxy-4-phtalazine presque pure fondant à 272-274°.

Phtalazine-1.4-dithiol.

5 gr. hydrazide et 28 gr. P^2S^5 (un grand excès) finement pulvérisés et bien mélangés, sont chauffés au bain métallique à 200° pendant 6 heures. Le produit obtenu, repris par 500 cc. d'eau laisse un dépôt d'un gris brun, tandis que la solution prend une teinte verdâtre. On ajoute de l'alcali, qui en dissout la majeure partie, on filtre et le filtrat est précipité par un acide minéral. Le précipité est recristallisé du nitrobenzène qui le laisse à l'état de fins cristaux jaunes fondant à 262-265°.

Insoluble dans l'alcool.

Analyse. — I. Subst. 0gr,0821 ; SO^4Ba, 1gr,6714 ; S 0/0, 33.32 ; II. Subst. 8gr,1653 ; N^2, 21cc,6 à 21° et 734 mm.; N 0/0, 14.28. — Calculé pour $C^8H^6S^2N^2$: S 0/0, 32,99 : N 0/0, 14.43.

A côté de ce produit il se forme aussi une autre substance fondant à 175-177°, qui contient aussi du soufre, mais dont la constitution n'a pas encore été élucidée.

N° 76. — Préparation et propriétés des arylimino-naphtoquinones; par MM. R. LANTZ et A. WAHL.

(22.5.1925.)

Nous avons décrit dans ce recueil (1), une nouvelle classe de dérivés du β-naphtol, les arylamino-1-oxy-2-naphtalènes qui s'obtiennent aisément par la réaction des amines primaires sur les α-halogéno-β-naphtols :

X —OH + $2NH^2R = NH^2R.HX$ + NH.R —OH

dans laquelle R représente un radical benzénique ou naphtalénique substitué ou non.

Ces nouveaux composés se dissolvent dans les alcalis caustiques aqueux et hydroalcooliques et ces solutions s'altèrent assez rapidement au contact de l'air en se recouvrant d'une pellicule brun-verdâtre d'un produit de transformation. Cette sensibilité vis-à-vis de l'oxygène ainsi que l'intérêt pratique que pouvaient présenter ces produits d'oxydation nous ont incités à examiner de plus près l'action des agents oxydants sur les arylamino-oxy-naphtalènes.

Nos efforts ont d'abord porté sur le terme le plus simple, le phénylamino-1-oxy-2-naphtalène.

Nous avons reconnu que si l'on agite à l'air la solution acétonique de ce composé, après l'avoir rendue légèrement alcaline par de la soude, elle se colore rapidement en vert émeraude. Si on

(1) A. WAHL et R. LANTZ, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 93.

décante la solution colorée et qu'on la laisse évaporer, elle laisse déposer de belles aiguilles vertes. On peut d'ailleurs obtenir le même résultat en remplaçant l'agitation au contact de l'air, par l'addition d'un oxydant tel que le persulfate d'ammoniaque, l'hypochlorite de soude, le bioxyde de plomb, l'iode, etc.... Cependant le procédé le plus pratique pour préparer le produit d'oxydation est le suivant :

On dissout 94 grammes de phénylamino-1-oxy-2-naphtalène soit 2/5 de molécule dans 80 cc. de soude caustique à 40° Bé en ajoutant 700 à 800 cc. d'alcool pour favoriser la dissolution. Cette solution est alors versée dans 14 litres d'eau glacée et dans cette dissolution filtrée et fortement agitée, on laisse couler lentement 326 cc. d'une solution d'hypochlorite de sodium à 8 0/0 de chlore actif, étendue de $7^{l},1/2$ d'eau, ce qui correspond sensiblement à un atome d'oxygène. Les premières portions d'hypochlorite provoquent une coloration brune qui vire assez rapidement au vert par l'addition de l'oxydant et il ne tarde pas à se déposer un composé vert foncé, cristallisé. On maintient la température au voisinage de 5° et on suit l'absorption du chlore au moyen du papier iodo-amidonné.

Lorsque la réaction est terminée, on essore immédiatement, lave à l'eau glacée et presse le précipité à la presse hydraulique. Le rendement en produit brut est sensiblement quantitatif. Pour purifier ce composé, on dissout le produit humide, exprimé à la presse, dans l'acétone étendue, de laquelle il se dépose par refroidissement en beaux cristaux vert foncé, solubles dans l'éther, le sulfure de carbone, l'acétone, etc., avec une coloration bleu vert intense qui, au bout de peu de temps, devient jaune sale par suite de la formation d'un produit de transformation jaune brun. Cette altération se produit même sur le composé pur et sec à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. On constate que les cristaux ont conservé leur forme cristalline bien que leurs propriétés se soient profondément modifiées. La chaleur active cette transformation qui est presque immédiate au voisinage du point de fusion situé vers 100°.

Analyse. — I. $0^{gr},2644$ de subst. ont fourni 0,1170 de H^2O et 0,7976 de CO^2. II. $0^{gr},2239$ de subst. ont dégagé 12[illegible],0 de N mesuré, humide à 22°,5 sous 756,3. D'où trouvé : C 0/0 = 82,25; H = 4,9; N = 6,09.

Ces chiffres correspondent avec ceux exigés par la formule $C^{16}H^{11}ON$, calculé 0/0 C = 82,4; H, 4.7; N = 6,0.

Cette formule est précisément celle du dérivé quinonique qui résulte de l'élimination de deux atomes d'hydrogène au corps primitif suivant la réaction :

NHC^6H^5 (—OH) $+ O = H^2O +$ ($N.C^6H^5$, =O)

Il s'agit donc de la *phénylimino-1-naphtoquinone-2.*

Or, cette phénylimino-naphtoquinone a déjà été décrite par

H. Euler qui l'a obtenue par un procédé entièrement différent; il a condensé le nitrosobenzène avec le β-naphtol en milieu acétonique. La réaction est en majeure partie la suivante :

$$C_{10}H_7\text{—OH} + NO.C^6H^5 = H^2O + C_{10}H_6(=N.C^6H^5)(=O)$$

Nous avons effectivement vérifié que le produit ainsi obtenu est bien identique avec celui préparé par notre méthode. D'autre part, la réduction de la phénylimino-1-naphtoquinone-2 régénère le composé primitif qui constitue par conséquent le leucodérivé de la molécule quinonique.

Ainsi, si l'on ajoute de l'amalgame d'aluminium, réducteur neutre, à la solution bleu vert de la phényliminonaphtoquinone dans l'éther humide, l'aluminium se recouvre d'oxyde, le liquide s'échauffe et la liqueur ne tarde pas à se décolorer. En l'évaporant après avoir filtré l'alumine, elle laisse déposer des cristaux blanc grisâtre fondant à 155-156°, identiques avec le phénylamino-1-oxy-2-naphtalène que nous avons décrit. Il y a lieu de signaler une confusion tout à fait singulière et inexplicable, qui s'est glissée dans le travail d'Euler. Ce savant, après avoir décrit dans un premier mémoire la phényliminonaphtoquinone qu'il désigne sous le nom de 1-2-naphtoquinone anile, en a préparé, dans un mémoire suivant, le leucodérivé (1) qu'il appelle 1,2-naphtohydroquinone anile. Or, dans cette préparation il dit utiliser l'alpha-naphtol, ce qui pourrait être considéré comme une erreur d'impression, la lettre alpha ayant été sustituée par mégarde à la lettre béta. Mais, la formule de constitution qui y est donnée est aussi dérivée de l'alpha naphtol, de telle sorte que le composé décrit est formulé par le schéma I :

OH — NH.C^6H^5 (naphtalène : OH en 1, NH.C^6H^5 en 2)

(I)

NH.C^6H^5 — OH (naphtalène : NH.C^6H^5 en 1, OH en 2)

(II)

alors qu'il devrait l'être par le schéma II. C'est du reste avec la constitution (I) qu'il est catalogué dans la littérature sous le nom de phénylamino-2-oxy-1-naphtalène (2) alors qu'en réalité il s'agit du composé II, le phénylamino-1-oxy-2-naphtalène mentionné nulle part. C'est donc en toute bonne foi que nous avons décrit ce dernier composé comme étant nouveau, l'erreur que nous signalons ne nous étant apparue qu'assez récemment.

(1) H. Euler, *D. ch. G.*, t. **39**, p. 1040; Astrid et H. Euler, *ibid.*, t. **39**, p. 1041 (1906).

(2) Richter, *Lexikon der Kohlenstoffverbindungen;* Richter, *Traité de Chimie organique*. Traduction française, t. **2**, p. 723.

La méthode d'Euler fournit des rendements inférieurs à 50 0/0 et elle ne s'applique qu'aux dérivés nitrosés susceptibles d'être isolés. Au contraire, l'oxydation des arylamino-1-oxy-2-naphtalènes est une réaction qui donne des rendements excellents et qui, de plus, est générale. Tous les termes de la série des arylaminooxynaphtalènes que nous avons préparés jusqu'ici la fournissent, mais par suite de la très grande instabilité de ces composés nous n'en avons purifié qu'un petit nombre.

Ortho méthoxyphénylimino-1-naphtoquinone-2.

Ce composé s'obtient dans les mêmes conditions que le précédent en oxydant l'orthométhoxy phénylamino-1-oxy-2-naphtalène.

Le produit de la réaction cristallise dans l'acétone étendue en aiguilles vert foncé solubles dans les dissolvants organiques avec une coloration bleu vert.

Analyse. — I. $0^{gr},20.66$ de subst. ont donné $0^{gr},0990$ de H^2O et $0^{gr},5906$ de CO^2. — II. $0^{gr},1910$ de subst. ont dégagé 9 cc. d'N mesuré humide à 22° sous 763, 3 mm. D'où trouvé : C 0/0 = 77,96 ; H = 5,32, N = 5,38. — Calculé pour $C^{17}H^{13}ON$: C = 77,56 ; H = 4,94 ; N = 5,32.

La réaction qui a donné naissance à ce composé peut donc s'écrire :

OCH³ — NH — OH + O = H²O + OCH³ — N — =O

Para-acétylamino-phénylimino-1-naphtoquinone-2.

Ce composé résulte de l'oxydation du *p*-acétylamino-phénylimino-1-oxy-2-naphtalène décrit précédemment suivant :

NH — NH(COCH³) — OH + O = H²O + N — NH(COCH³) — =O

Il se présente en cristaux ver s présentant les caractères des dérivés précédents :

Analyse. — I. $0^{gr},2056$ ont donné $0^{gr},02363$ de NH^3. — II. $0^{gr},2603$ ont donné $0^{gr},02967$ de NH^3. D'où trouvé : N 0/0 9.46 ; 9.38. — Calculé : 9,6.

Les arylimino naphtoquinones ainsi préparées constituent, comme

il a été dit, des molécules très instables et qui par suite de leur nature quinonique se prêtent à un grand nombre de réactions générales.

On a déjà indiqué que leurs solutions dans des dissolvants neutres perdent peu à peu leur belle coloration bleu-vert, qui devient jaune-brun. La transformation est plus rapide en présence d'acides ou d'alcalis.

Ainsi en ajoutant de la soude alcoolique à une solution acétonique glacée de phényliminonaphtoquinoue, la coloration disparaît rapidement, et en versant dans l'eau on obtient un précipité d'où il n'a pas été possible d'isoler de corps cristallisé. En milieu acide la réaction prend une allure différente. Si, à une solution acétonique étendue du même composé, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, il se produit une décoloration, puis un nouveau virage; mais si, avant que celui-ci se produise, on ajoute un excès d'acétate de soude, ou si on verse la solution dans l'acétate de soude étendu, il se forme un précipité rouge qui a été caractérisé comme étant la oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-4. On peut interpréter cette réaction de la manière suivante : il y a d'abord hydrolyse et ensuite l'aniline formée se condense avec la B-naphtoquinone d'après les formules :

NC^6H^5 ... $=O$ $\xrightarrow{H^2O}$ O ... $=O$ + $NH^2.C^6H^5$ $\rightarrow$ O ... $-OH$ ... $N.C^6H^5$

Réactions des arylimino-naphtoquinones. Action des amines aromatiques. Arylimino-1-arylamino-4-oxy-2-naphtalènes.

Si l'on introduit peu à peu la phénylimino-1-naphtoquinone-2 fraîchement préparée et pressée, dans la moitié de son poids d'aniline diluée dans son poids d'acétone à la température ordinaire, la solution prend une teinte brune et laisse bientôt déposer des cristaux bruns. Ceux-ci, purifiés par cristallisation dans le mélange de chloroforme et de ligroïne, ont été soumis à l'analyse.

Analyse. — I. $0^{gr},2055$ de subst. ont donné $0^{gr},1000$ de H^2O et $0^{gr},6131$ de CO^2. — II. $0^{gr},2413$ de subst. ont donné $0^{gr},1140$ de H^2O et $0^{gr},7196$ de CO^2. — III. $0^{gr},2255$ ont dégagé $13^{cc},8$ d'N mesuré humide à 21°,5 sous $761^{mm},5$ — IV. $2^{gr},2089$ de subst. ont dégagé $16^{cc},3$ d'N mesure humide à 22° sous $759^{mm},5$. — D'où trouvé : C 0/0 = 81,86, 81,30; H = 5,4, 5,2; N = 8,4, 8,7. — Calculé pour $C^{22}H^{16}ON^2$: C 0/0 = 81,5; H = 4,9; N = 8,6.

La réaction a donc fixé une molécule d'aniline et pourrait s'écrire, *a priori :*

$$C^{16}H^{11}ON + C^6H^5NH^2 = C^{22}H^{16}ON^2 + H^2$$

Mais l'hydrogène ne se dégage pas à l'état libre, il se fixe sur la phénylimino-naphtoquinone pour donner le phénylamino-1-oxy-2-naphtalène $C^{16}H^{13}ON$. En effet, on peut aisément mettre ce dernier composé en évidence dans les produits de la réaction. Pour cela, les eaux-mères desquelles se sont déposés les cristaux bruns sont soumises à l'action d'un courant de vapeur d'eau, qui entraîne l'acétone et l'aniline en excès : le résidu est traité par la soude caustique étendue, cette solution est filtrée puis acidifiée, il se précipite des flocons qui, après recristallisations, présentent les caractères du phénylamino-1-oxy-2-naphtalène. On peut aussi soumettre les eaux-mères de la préparation à l'épuisement par la soude caustique étendue et, en acidifiant la solution alcaline, le phénylamino-oxynaphtalène se précipite.

Il s'ensuit que la réaction de l'aniline sur la phénylamino-1-naphtoquinone-2 doit s'écrire :

$$2(C^{16}H^{11}ON) + C^{6}H^{5}NH^{2} = C^{22}H^{16}ON^{2} + C^{16}H^{13}ON$$

Il reste à établir de quelle manière le radical de l'amine s'est fixé sur la molécule quinonique.

En s'appuyant sur des analogies comme, par exemple, l'action des amines sur la β-naphtoquinone qui a pour effet de fixer le reste de l'amine en position 4, on peut admettre que la constitution vraisemblable du composé formé correspondrait à la formule suivante :

2 [N.C⁶H⁵ ; =O] + NH².C⁶H⁵ = [N.C⁶H⁵ ; =O ; NH.C⁶H⁵] + [NH.C⁶H⁵ ; —OH]

Mais il est facile de démontrer expérimentalement qu'il en est bien ainsi.

Si l'on broie les cristaux bruns dans un mortier avec de l'acide chlorhydrique concentré dilué d'un peu d'eau pour rendre le mélange plus fluide, le produit primitif subit une hydrolyse rapide. Il suffit, au bout d'une vingtaine de minutes, de verser le mélange dans un assez grand volume d'eau pour obtenir une abondante précipitation de flocons rouges, insolubles, qui sont essorés et peuvent être purifiés par cristallisation dans l'alcool ou la nitrobenzine.

Ce produit est identique avec l'oxy-2-phénylamino-4-naphtoquinone-1 obtenue, entre autres, par Boeniger (1), en faisant réagir l'aniline sur l'acide 1.2-naphtoquinone-4-sulfonique, suivant la

(1) Bœniger, *D. ch. G.*, t. 27, page 25 (1894).

réaction.

O ‖ =O, SO³H $+ NH^2.C^6H^5 =$ O ‖ =O, NH.C⁶H⁵ $+ SO^2 + H^2O$

on : O ‖ —OH, ‖ N.C⁶H⁵

L'hydrolyse de notre produit s'est donc accomplie à froid suivant le schéma :

N.C⁶H⁵ ‖ =O, NH.C⁶H⁵ $+ H^2O = NH^2.C^6H^5 +$ O ‖ =O, NH.C⁶H⁵ ou O ‖ —OH, ‖ N.C⁶H⁵

Cette hydrolyse a donc eu pour résultat, de remplacer le groupe aryliminé situé en 1, de la molécule primitive, par un oxygène quinonique, le groupement arylaminé qui a été conservé, étant fixé en position 4. Ceci établit donc la constitution du produit brun initial. Toutefois les caractères de ces composés comme leur solubilité dans les alcalis caustiques alcooliques et la faculté qu'ils possèdent de donner des composés métalliques laissent supposer qu'ils peuvent s'isomériser dans le sens indiqué par les formules :

N.C⁶H⁵ ‖ =O, NH.C⁶H⁵ ⇄ N.C⁶H⁵ ‖ —OH, ‖ N.C⁶H⁵

La première de ces deux formules les ferait désigner sous le nom de *phénylimino-1-phénylamino-4-naphtoquinone-2* tandis que la seconde serait, elle, l'*oxy-2-diphénylimino-1.4-naphtoquinone*. Or, ce composé est le premier terme d'une nouvelle série de dérivés de la naphtoquinone dont l'isomère désigné sous le nom d'anilinonaphtoquinone anilide est connu depuis fort longtemps et a été obtenu dans un grand nombre de réactions, notamment dans

l'action de l'aniline sur les nitrosonaphtols. L'isomérie de ces deux composés se trouve établie par les formules suivantes :

$N.C^6H^5$ — $=O$ — $NH.C^6H^5$

Nouveau composé (I)

O — $-NH.C^6H^5$ — $N.C^6H^5$

(II)

Il existe entre ces deux composés de profondes différences au point de vue des caractères chimiques ainsi que le montre le tableau suivant :

	Composé I	Composé II
	Cristaux bruns	Cristaux rouges
Acide sulfurique	Solut. brun orangé	Solut. rouge violet
Soude alcoolique	Solution jaune	Peu soluble
Acide chlorhydrique aqueux.	Hydrolysé	Inaltéré

Parmi ces deux formes isomériques, le composé II est de beaucoup le plus stable, et il est assez facile de transformer le composé I en son isomère.

Pour cela, il suffit de chauffer à l'ébullition une partie de phénylimino-1-phénylamino-4-naphtoquinone-2- dissoute dans 40-50 parties d'acide acétique pendant 1/2 heure environ, pour obtenir par refroidissement des aiguilles rouges qui, recristallisées dans l'alcool bouillant sont facilement identifiées avec l'anilino-naphtoquinone anilide.

Cette transformation est représentée par le schéma :

$N.C^6H^5$ — $-OH$ — $N.C^6H^5$ $\rightarrow$ O — $-NH.C^6H^5$ — $N.C^6H^5$

Complexes métalliques.

La réaction qui donne naissance à cette nouvelle oxy-2-phénylimino-naphtoquinone-1.4 ne peut fournir au maximum qu'un rendement de 50 0/0 de la théorie, puisqu'il se forme en même temps, comme on l'a vu, une molécule de phénylamino-1-oxy-2-naphtalène

provenant de la mise en liberté de 2 atomes d'hydrogène :

$$N.C^6H^5 \quad =O \quad + NH^2.C^6H^5 = \quad N.C^6H^5 \quad -OH \quad N.C^6H^5 \quad + H^2$$

On pouvait se demander si la présence d'un oxydant ne serait pas capable d'éviter cet inconvénient. Or, nous avons trouvé qu'effectivement, il existe des conditions dans lesquelles le produit de réduction se trouve réoxydé aussitôt formé et que la réaction peut alors être conduite avec des rendements dépassant 50 0/0. L'oxydant qui paraît le plus convenable c'est l'oxygène de l'air, qui se fixe sur le produit de réduction lorsqu'on opère en présence d'oxydes métalliques comme la chaux, la baryte ou l'oxyde de cuivre qui agissent non seulement comme agents catalytiques, mais encore comme constituants du composé que l'on obtient. Celui-ci est formé, en effet, par la combinaison du dérivé diaryl-iminé de l'oxy-naphtoquinone avec l'oxyde métallique qui a servi de catalyseur. Certaines de ces combinaisons, notamment celle que fournit l'oxyde de cuivre, est cristallisée.

Mais il y a plus. Dans ces conditions, l'oxydation du phényl-amino-1-oxy-2-naphtalène ou phénylimino-1-naphtoquinone-2 est tellement facile, qu'il n'est plus du tout nécessaire de préparer à l'avance la phényliminonaphtoquinone, mais on peut partir directement du phénylamino-oxy-naphtalène dont il dérive, ce qui facilite considérablement le mode opératoire. Celui-ci est alors le suivant :

Dans un vase à précipiter de forme assez haute, dans lequel tourne un agitateur rapide on verse une dissolution de 20 grammes de phénylamino-1-oxy-2-naphtalène dans 300 grammes d'aniline, on y ajoute 5 à 10 grammes d'hydrate d'oxyde de cuivre, on met l'agitateur en mouvement et on fait barboter dans le liquide un courant d'air. Le liquide ne tarde pas à se colorer en brun foncé et laisse bientôt déposer un précipité cristallisé dont la quantité augmente progressivement. Lorsque celle-ci semble ne plus augmenter le précipité est essoré, lavé et purifié par cristallisation dans la nitrobenzine bouillante de laquelle il se dépose en cristaux bruns.

Analyse. — I. 0gr,2158 ont donné 0gr,0216 de NH^4 (Kjeldahl). — II. [illegible] ont donné 0gr,02414 de NH^3. — III. 0gr,3659 de subst. ont donné [illegible] de CuO. — D'où trouvé : N 0/0 = 8,23, 8,19; Cu = 8,77. — Calculé pour $C^{22}H^{15}ON^2$ Cu/2, N = 7,9; Cu = 8,95.

Ces chiffres correspondent à ceux exigés par la formule :

$$N.C^6H^5 \quad -O \quad \frac{Cu}{2} \quad N.C^6H^5$$

La réaction peut donc s'écrire :

$$\text{(naphtalène)}\;\text{NH.C}^6\text{H}^5\text{, OH} + \text{NH}^2\text{.C}^6\text{H}^5 + \text{O} = \text{H}^2\text{O} + \text{(naphtalène)}\;\text{=NH.C}^6\text{H}^5\text{, OH, =NH.C}^6\text{H}^5$$

en remarquant toutefois que le composé ainsi formé se combine à l'oxyde de cuivre présent pour donner un complexe cuivrique. Le rendement dans cette réaction est quantitatif.

La formation de cette combinaison cuivrique peut d'ailleurs être mise en évidence très facilement, il suffit, pour cela, de dissoudre le dérivé oxydiaryliminé dans l'alcool et d'y ajouter la quantité calculée d'eau céleste, le composé cuivrique cristallise.

Il s'agit là de réactions générales, qui ont été appliquées à un grand nombre d'amines, et dont il sera rendu compte un peu plus tard.

Action de l'acide sulfureux. — Acides phénylamino-oxy-naphtalènesulfoniques.

On sait que l'acide sulfureux, ou mieux ses sels, se fixent sur les dérivés quinoniques en même temps qu'ils en provoquent la réduction. C'est ainsi que le nitrosonaphtol, traité par le bisulfite de soude, conduit finalement à l'acide aminonaphtolsulfonique-1-2.4 ou acide de Bœniger, pour ne citer que cet exemple.

Nous avons pensé que les arylimino-1-naphtoquinones-2 pourraient fournir une réaction du même genre. Effectivement, lorsqu'on met en contact un de ces composés avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, il se produit une réaction qui fournit un acide sulfonique.

Ainsi, on triture dans un mortier, à la température ordinaire, un mélange de 40 gr. de phényliminonaphtoquinone fraîchement préparée et pressée, comme il a été dit, avec 50 à 60 cc. d'une solution de bisulfite de soude à 36° Bé. Au bout d'un certain temps la coloration verte de la phénylimino-naphtoquinone a disparu et il s'est formé un précipité gris, cristallin. Quand la réaction est terminée, on reprend par une solution concentrée de carbonate de soude, filtre et acidifie par un acide minéral. Il se précipite alors des cristaux blancs, denses qui peuvent être purifiés par recristallisation dans l'alcool étendu et chlorhydrique.

Analyse. — I. $0^{gr},2412$ de subst. ont dégagé $8^{cc},8$ d'N mesuré humide à 18° sous 763 mm. — II. $0^{gr},2305$ de subst. ont donné 0,1746. — D'où trouvé N = 4,2; S = 10,37. — Calculé poue $C^{16}H^{13}O^4NS$: N = 4,4; S = 10,16.

Sel de potassium.

En dissolvant cet acide dans une solution concentrée et chaude de carbonate de potassium, sans excès, il cristallise par refroi-

dissement un sel de potassium extrêmement soluble. Ce sel desséché à 130-140° dans le vide jusqu'à poids constant a été analysé.

Analyse. — 0gr,4880 de subst. ont donné 0gr,1140 de K^2SO^4. — D'où trouvé : K = 10,47. — Calculé pour $C^{16}H^{12}O^4NSK$: K = 11,05.

Il résulte que l'on a bien affaire à un *acide phénylamino-1-oxy-2-sulfonique* formé suivant l'équation :

$$C^{10}H^6\begin{cases}NH.C^6H^5\\O\end{cases} + NaHSO^3 = C^{10}H^5\begin{cases}NH.C^6H^5\\OH\\SO^3Na\end{cases}$$

Quant à la constitution de cet acide, il est vraisemblable que le groupement SO^3H s'est fixé en position 4. Nous nous proposons d'en fournir la démonstration dans la suite.

Lorsqu'on soumet à la même réaction la *p*-tolyimino-1-naphtoquinone-2, on obtient un acide sulfonique qui constitue l'homologue du précédent, mais qui semble plus altérable. Il se colore quand on le fait cristalliser et ses sels alcalins sont d'une très grande solubilité de sorte qu'on ne les a pas analysés.

Sulfonation des arylamino-1-oxy-2-naphtalènes.

La phénylamino-1-oxy-2-naphtalène peut être aisément sulfonée et fournit alors un acide monosulfonique qui se distingue dn précédent et qui constitue un isomère de celui-ci. On l'obtient dans les conditions suivantes.

On introduit par petites portions 100 gr. de phénylamino-oxy-naphtalène pulvérisé, dans 500 gr. d'acide sulfurique monohydraté, maintenu à la température de 40-50°. Quant tout est introduit on abandonne pendant une nuit à la température ordinaire. La solution qui a pris une couleur brun verdâtre est alors versée, en mince filet sur 2 kg. de glace, en agitant; il se précipite l'acide sulfonique eu grumeaux durs qui sont rapidement essorés, alors qu'ils renferment encore de la glace, car, à la température plus élevée ils s'agglomèrent et forment une masse pâteuse. Les grumeaux peuvent être lavés avec un peu d'eau glacée, mais doivent être ensuite transformés en sel alcalin. Pour cela on les dissout dans l'eau à laquelle on ajoute du carbonate de soude et la solution chaude, filtrée, est précipitée par le sel. Le précipité essoré est recristallisé dans l'eau plusieurs fois, on obtient alors des lamelles brillantes blanches légèrement colorées.

Analyse. — I, 0gr,2716 ont donné 0gr,1798 de $BaSO^4$ — II. 0gr,2891 ont donné 0gr,0593 de Na^2SO^4. — D'où trouvé : S 0/0 = 9,1 ; Na = 6,64. — Calculé pour $C^{16}H^{12}ON(SO^3Na)$: S = 9,49 ; Na = 6,8.

Le sel de sodium qui résulte de la précipitation du produit par le chlorure de sodium ordinaire, présente souvent une partie très peu soluble dans l'eau, même bouillante. Nous avions d'abord supposé qu'il s'agissait là d'un second isomère mais après un grand nombre d'essais, nous avons reconnu que ce dépôt insoluble était constitué par un sel de chaux. Le calcium introduit provenait simplement de celui contenu dans le chlorure de sodium. Aussi, dans la suite, avons-nous préféré préparer le sel de potassium.

Sel de potassium.

Celui-ci s'obtient en dissolvant l'acide sulfonique libre dans l'eau additionnée de carbonate de potassium, la solution filtrée est alors précipitée par le chlorure de potassium purifié et le sel ainsi obtenu est recristallisé à plusieurs reprises dans l'eau, et finalement dans un mélange d'eau et d'alcool. On dilue la solution aqueuse concentrée avec 8 à 10 fois son volume d'alcool et on laisse cristalliser. Le sel de potassium forme des cristaux blancs légèrement teintés de brun qui, desséchés dans le vide à 180-200°, ont été analysés.

Analyse. — 0gr,3210 de subst. ont donné 0gr,0768 de K^2SO^4. — D'où trouvé : K = 10,72. — Calculé pour $C^{16}H^{11}ON(SO^3K)$: K = 11,0.

Le nouvel acide *phénylamino-1-oxy-2-naphtalènesulfonique* possède donc la formule brute :

$$C^{10}H^5\begin{cases}NH.C^6H^5\\OH\\SO^3H\end{cases}$$

mais il est très différent de celui que nous avons décrit précédemment et qui résulte de la fixation de l'acide sulfureux sur la phényliminonaphtoquinone. En effet, l'acide libre est soluble dans l'eau, et précipite par addition d'un acide minéral en masse qui s'agglomère en devenant pâteuse, au contraire, l'acide venant de la réaction de l'acide sulfureux est insoluble dans l'eau, l'addition d'acide minéral à la solution d'un de ses sels alcalins, représente l'acide sous forme cristalline. Enfin les sels de ce dernier acide présentent une plus grande solubilité dans l'eau qui en rend la cristallisation difficile.

Sulfonation du paratolylamino-1-oxy-2-naphtalène.

On introduit, comme précédemment, une partie de base dans 4 à 5 parties d'acide sulfurique monohydraté, en maintenant la température à 40-50°, puis on abandonne la nuit à la température du laboratoire. Le lendemain la solution bleu vert est versée sur la glace, l'acide sulfonique essoré, lavé à l'eau glacée et transformé en sel de potassium. Celui-ci est recristallisé dans l'eau bouillante et analysé après dessiccation dans le vide à 150° jusqu'à poids constant.

Analyse. — 0gr,2530 de subst. ont donné 0gr,0625 de K^2SO^4. — D'où trouvé : K 0/0 = 10,45. — Calculé pour $C^{17}H^{14}ON(SO^3K)$: K = 10,7.

Il s'agit donc de l'acide *paratolylamino-1-oxy-2-naphtalène sulfonique :*

$$C^{10}H^5\begin{cases}NH.C^6H^4.CH^3\\OH\\SO^3H\end{cases}$$

Toutefois, la position du groupe SO^3H reste encore indéterminée (1).

(Laboratoire de la Société des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis).

(1) Ces réactions sont protégées par les brevets français 558117, 560017 de 1923.

N° 77. — Action des composés organomagnésiens sur les naphtoquinones. 1re Communication. Action du bromure de phénylmagnésium sur l'α-naphtoquinone ; par A. FRANSSEN.

(11.5.1925.)

L'action du réactif de Grignard sur les quinones a fait l'objet des travaux de Bamberger et Blangey (1) sur les benzoquinones, de Haller et Guyot (2) sur l'anthraquinone, de Werner et Grob (3) sur la phénanthrènequinone. Des résultats acquis par les auteurs cités, il ne semblait pas devoir être dépourvu d'intérêt d'entreprendre l'étude des naphtoquinones dans des conditions analogues. Le but du présent travail est donc de combler, au moins dans une certaine mesure, une lacune entre deux champs déjà explorés. Je l'ai entrepris à l'invitation de M. le Professeur Em. Colson; je lui exprime ici toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner et pour les conseils qu'il a bien voulu me donner.

Les essais de réaction entre C^6H^5MgBr et l'α-naphtoquinone ont d'abord été effectués avec des proportions de réactifs telles, qu'elles n'excluaient pas la possibilité de formation de quinols. Le produit de réaction, masse pulvérulente d'un brun violacé, est de nature très complexe.

Après avoir isolé à l'état de pureté un corps cristallin, le dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, avec de très faibles rendements, si nous faisons abstraction d'une petite quantité de phénol et de diphényle, il restait comme masse de loin prédominante dans les produits de réaction, un mélange de plusieurs produits très colorés, dont je n'ai pu extraire ni le quiuol possible, ni la naphtoquinone n'ayant pas réagi.

J'ai entrepris, sur cette partie du produit de réaction, un long et fastidieux travail de fractionnement, qui m'a donné une séparation de poudres, offrant toute une gamme de teintes diverses, que je rapprocherai de trois teintes principales : le jaune, le rouge, le gris-bleuâtre.

Dans les multiples fractionnements, opérés par dissolution et précipitation fractionnées, et suivis par des analyses de contrôle, je me suis buté sans cesse à des corps manquant de critères de pureté : ni cristallisation, ni points de fusion nets. D'autre part, les types pour lesquels l'analyse de jets différents, obtenus par refractionnement, donnait les résultats les plus concordants, avaient une composition tellement voisine, qu'il fut impossible de trancher la question de la pureté de ces produits. Enfin, au cours des dissolutions effectuées en vue de la séparation et de la purification des différents composés, il semble se produire des dislocations avec passage continu d'un composé à l'autre.

Si l'on peut se fier aux résultats peu précis donnés par quelques déterminations de grandeur moléculaire, effectuées par ébullioscopie, on doit conclure que les produits en présence sout des

(1) *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 1625.
(2) *C. R.*, 1904, t. 138, p. 327, 1251.
(3) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 2892.

complexes de grandeur moléculaire assez élevée. Si le véritable quinol pouvant se produire n'a pas été isolé du produit de réaction, cela doit être dû, vu le caractère labile de ces composés, au fait qu'il aura subi des transformations ultérieures. En effet, d'une part le diquinol; le dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, a été isolé: d'autre part, les produits de réaction ne contiennent plus de naphtoquinone non transformée.

La présence de phénol dans le produit de réaction paraît montrer que le réactif de Grignard aurait agi comme réducteur, comme cela a souvent été remarqué, et il n'est pas impossible que, cette action s'exerçant sur la naphtoquinone, des quinhydrones plus ou moins complexes se trouveraient dans les produits colorés.

Enfin, dans le produit de réaction, il existe au moins un produit contenant du magnésium.

Je ne ferai pas une plus longue incursion dans cette partie de mon travail, que j'espère pouvoir examiner de nouveau.

En attendant, j'ai orienté la réaction vers la production plus marquée de dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, voulant étudier les réactions de ce composé. J'ai fait des essais en ce sens, en mettant en présence deux molécules de réactif de Grignard et une molécule d'α-naphtoquinone.

I. — *Le dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène.*

```
          C6H5  OH
     H      \  /
     C       C
   //  \   /   \
HC       C       CH
|        ||      ||
HC       C       CH
   \\  /   \   /
     C       C
     H     /   \
          C6H5  OH
```

Dans un ballon sec, muni d'un réfrigérant ascendant, le réactif de Grignard (en l'occurence le bromure de phénylmagnésium) est préparé avec 9gr,8 de magnésium et 64 gr. de bromobenzène en solution dans 250 cc. d'éther anhydre. Après achèvement de la réaction, la solution éthérée obtenue est additionnée de 175 gr. d'éther anhydre, puis décantée rapidement du petit résidu de magnésium non attaqué dans un autre ballon sec qui, lui, est surmonté d'un extracteur de Soxhlet. La cartouche, glissée dans l'extracteur, contient 32 gr. d'α-naphtoquinone parfaitement sèche.

L'appareil, muni d'un tube à ponce sulfurique pour éviter l'action de l'humidité de l'air, est alors chauffé au B.-M. jusqu'à douce ébullition de la solution éthérée de bromure de phénylmagnésium. L'éther extrait ainsi progressivement la naphtoquinone et l'amène par petites portions en contact avec le réactif de Grignard. La réaction n'est pas très vive; son aspect est assez curieux, étant donné qu'elle révèle des phases successives, correspondant probablement à l'attaque successive des 2 groupes C=O de la naphtoquinone. Les solutions éthérées de naphtoquinone, qui viennent

successivement en contact avec le réactif, y produisent un abondant précipité vert, mais ce précipité ne subsiste qu'un moment; la teinte verte disparaît et on obtient une solution brune presque limpide dont se sépare progressivement un produit brun très visqueux. Lorsque la moitié de la naphtoquinone mise en œuvre est extraite, la réaction présente toujours le même aspect. Le produit brun visqueux représente maintenant une couche assez importante au fond de la solutiou, qui, elle, prend une teinte de plus en plus claire mais devient en même temps plus trouble. L'extraction de la naphtoquinone se poursuivant, on voit se déposer à côté du précipité visqueux formé dès le début, une substance plus ou moins grenue et presqu'incolore. Finalement, le précipité vert qui, au début de la réaction, se transformait rapidement, disparaît de plus en plus difficilement et lorsque l'extraction de la naphtoquinone est achevée, la masse, qui s'est fortement épaissie, présente une coloration verte très foncée.

Le produit de réaction est encore chauffé 1 heure au B.-M., puis versé dans de l'eau glacée et acidulée avec 34 cc. HCl (densité 1.19). Après un jour de repos, la couche éthérée s'étant évaporée, le produit de réaction se présente sous forme d'une masse brune très sirupeuse flottant dans une solution aqueuse jaune. Le produit sirupeux prend après quelque temps une consistance plus grenue. Il est alors recueilli sur filtre, essoré et séché dans le vide. Devenu finalement dur et friable, il est pulvérisé, lavé et de nouveau séché et se présente finalement sous forme d'une poudre brun violacé (quantité 48 grammes). De ce produit, j'ai pu retirer par le traitement suivant le dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène avec un rendement de 25 0/0 de la masse totale.

Le produit est extrait à l'éther dans un appareil Soxhlet jusqu'à obtention d'un résidu pratiquement insoluble dans l'éther. Ce résidu (4 gr. environ) est un produit rouge grenat, qui à l'heure actuelle, n'est pas encore identifié. De l'extrait éthéré brun rouge foncé se sépare, déjà pendant l'extraction, une croûte plus ou moins cristalline rouge brunâtre. A la fin de l'extraction, le produit déposé est séparé de la solution qui, elle, est concentrée au volume de 150 cc. environ. Il se forme un nouveau dépôt brun et plus ou moins cristallin qui, à son tour, est séparé de la solution éthérée. Cette dernière est brune, presque noire et doit contenir une grande proportion de goudrons. Les 2 dépôts cristallins séparés sont d'abord lavés rapidement avec un peu d'éther, puis dissous dans l'alcool bouillant. La solution rouge brune obtenue abandonne, d'abord par refroidissement, ensuite par concentration, une série de jets cristallins encore légèrement colorés. Les points de fusion de ces différents jets varient entre 203° et 206°. Les dernières eaux-mères alcooliques donnant finalement un produit très coloré, nous avons poussé l'évaporation jusqu'à siccité et repris le résidu dans le benzène. Par forte concentration de la solution benzénique brune, j'ai encore obtenu un dernier jet de cristaux faiblement colorés de P. F. 205°. Tous ces jets de cristaux réunis donnent finalement par recristallisation de l'alcool et du benzène un produit tout à fait incolore de P. F. 207-208° (n. c.) point de fusion qui ne se modifie

plus par recristallisation du produit soit du benzène de l'alcool ou de l'acétate d'éthyle.

Analyses. — Subst. : 0gr,2215; H^2O, 0gr,1234; CO^2. 0gr,6800; C 0/0, 83.74; H 0/0, 6.19. — Subst. : 0gr,2037; H^2O, 0,1102; CO^2, 0,6276; C 0/0, 84.03; H 0/0, 6.01. — Subst. : 0gr,1895; H^2O, 0gr,1007; CO^2, 0,5850; C 0/0, 84.19; H 0/0, 5.90. — Moyennes des 3 analyses : C 0/0, 83.99; H 0/0, 6.03. — Calculé pour $C^{22}H^{18}O^2$. — C 0/0, 84 08; H 0/0, 5.73.

Détermination de la grandeur moléculaire par ébullioscopie dans l'acétate d'éthyle. Trouvé pour concentrations différentes : 345, 322, 348. Calculé pour $C^{22}H^{18}O^2$: 314.

Les chiffres, qui viennent d'être donnés, montrent que le produit obtenu répond bien à la formule du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, formé par réaction des 2 groupes C=O de l'α-naphtoquinone avec le réactif de Grignard et décomposition subséquente par l'eau du produit d'addition.

Le dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène est assez peu soluble dans les dissolvants usuels. L'acétate d'éthyle qui est un de ses meilleurs dissolvants, le dissout à raison de 8 à 9 0/0 à chaud; à froid la solubilité est beaucoup moindre. Le produit est également soluble dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'acétone, peu soluble dans l'éther, très peu soluble dans l'acide acétique froid et l'alcool froid, plus soluble dans ces dissolvants à chaud (4 0/0 environ), quasi insoluble dans l'éther de pétrole et insoluble dans l'eau. Enfin le produit est insoluble dans les alcalis; le caractère des deux groupes OH de la molécule s'oppose ainsi nettement à celui du seul groupe OH, qui reste dans la molécule par passage au diphénylnaphtol, dont il sera question plus loin. Le produit cristallisé de l'alcool et observé au microscope présente les particularités suivantes : petits prismes peu allongés et se terminant aux 2 extrémités en biseau; vivement colorés en lumière polarisée; extinction parallèle à l'allongement; allongement positif. Très probablement orthorhombiques.

II. — *Réduction du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène. Passage au diphényl-1.4-naphtalène.*

Dans un petit ballon avec réfrigérant ascendant, 1 gr. de dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, obtenu précédemment, est dissous dans 25 cc. d'acide acétique chaud. La solution, additionnée d'un grand excès de poudre de zinc, est chauffée à l'ébullition au reflux pendant 16 heures.

Le produit de réaction se présente sous forme d'une solution jaune dans laquelle on observe à côté du dépôt gris de poudre de zinc en excès, un précipité blanc; après refroidissement, la solution est diluée et donne ainsi un nouveau précipité blanc jaunâtre. La plus grande partie de l'acide acétique en excès est neutralisée avec Na^2CO^3 et toute la masse est soumise à une extraction au benzène. L'extrait benzénique jaune est lavé à l'eau, séché sur $CaCl^2$ puis évaporé à sec. Il reste un résidu de 0gr,94, qui d'abord huileux, se prend finalement en une masse jaune plus ou moins cristalline. Ce produit est traité par l'acide acétique (30-35 cc.) au B.-M. Une partie

du produit entre en solution et il reste comme résidu non dissous un produit tout à fait incolore. Ce dernier est séparé de la solution acétique jaune, lavé d'abord avec un peu d'acide acétique puis à l'eau et finalement séché. Quantité $0^{gr},35$, P. F. 293° environ.

Ce produit qui est du diphényl-1.4-naphtalène encore impur, a été d'abord lavé à l'alcool bouillant, dissolvant dans lequel il est très peu soluble, puis cristallisé du chloroforme dilué avec de l'éther de pétrole (P. E. 60-80°). Après plusieurs cristallisations, le produit fond vers 308° (peu nettement).

Analyses. — Subst. : $0^{gr},1615$; H^2O, $0^{gr},0894$; CO^2, $0^{gr},5560$; C 0/0, 93.90 ; H 0/0, 6.15. — Subst. : $0^{gr},1700$; H^2O, $0^{gr},0935$; CO^2, $0^{gr},5848$; C 0/0, 93.82 ; H 0/0, 6.11. — Calculé pour $C^{22}H^{16}$: C 0/0, 94.29 ; H 0/0, 5.71.

Détermination de la grandeur moléculaire par cryoscopie dans le benzène. — Trouvé pour concentrations différentes : 270, 301, 319. Calculé pour $C^{22}H^{16}$: 280.

La composition du produit est en concordance avec celle du diphényl-1.4-naphtalène.

Quant à la solution acétique jaune séparée, elle donne par addition d'eau, un précipité jaune ; de ce précipité, j'ai pu isoler un peu de dioxy-diphényl-dihydronaphtalène non transformé par dissolution du précipité dans l'éther de pétrole (P. E. 60-80°) au B.-M. Le dioxy-diphényl-dihydronaphtalène est très peu soluble dans ce dissolvant.

Le diphényl-1.4-naphtalène est soluble dans le benzène, dans le chloroforme, peu soluble dans l'éther, excessivement peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique même à chaud, insoluble dans l'éther de pétrole et dans l'eau.

Quelques gouttes de sa solution benzénique évaporées sur un porte-objet, montrent au microscope un enchevêtrement de très fines aiguilles, disposées souvent en groupements radiés.

En proposant pour le produit obtenu dans cette réduction, la formule du diphényl-1.4-naphtalène, il y a lieu d'observer que l'analyse permet difficilement d'écarter avec certitude l'hypothèse du dihydrure correspondant.

Remarquons cependant que l'analyse a donné pour l'hydrogène un résultat qui serait trop faible dans le cas du dihydrure ; or, pour la teneur en hydrogène, l'analyse donne habituellement des chiffres trop forts.

Je signalerai enfin, qu'un essai de réduction du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène avec l'acide iodhydrique n'a pas donné de résultat. Cet essai a été effectué en ajoutant à la solution alcoolique de 0,25 de dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène un mélange fraîchement préparé de 20 cc. d'une solution KI à 10 0/0, 40 cc. alcool et 20 cc. HCl concentré et en chauffant la solution obtenue pendant une heure au bain-marie. Le produit mis en œuvre a été retrouvé non transformé. Je ferai remarquer que cet essai réalise les conditions d'un dosage des quinones par réduction des groupes C=O (1). Le résultat négatif prouve donc qu'aucun des groupes C=O de la naphtoquinone ne subsiste dans la molécule.

(1) A. Valeur, *C. R.*, t. **129**, p. 552.

III. — *Acétylation du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène. Passage au dérivé acétylé d'un diphénylnaphtol.*

1gr,07 de dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène sont introduits dans un petit ballon avec 16 gr. d'anhydride acétique fraîchement rectifié. On ajoute ensuite 8 gouttes d'acide sulfurique concentré. Cette addition produit immédiatement une transformation : le produit en suspension dans l'anhydride acétique entre assez rapidement en solution.

Le ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, est chauffé au bain-marie pendant une heure. Finalement la solution brunâtre obtenue est refroidie et additionnée de 100 cc. d'eau. Après quelque temps de repos, l'anhydride acétique en excès est décomposé et il reste au fond de la solution, un précipité huileux rougeâtre qui devient bientôt grenu. Ce produit est ensuite extrait au benzène, la solution benzénique rougeâtre est lavée, séchée sur $CaCl^2$, puis évaporée. Le résidu d'évaporation est une huile qui, par refroidissement, se transforme en une masse plus ou moins cristalline. J'ai dissous le produit ainsi obtenu dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, puis, par évaporation de la solution alcoolique brune, j'ai obtenu deux jets de cristaux encore légèrement colorés et fondant le premier à 162°, le second à 160° (rendement total 1gr,02).

L'ensemble de ces deux jets a été purifié comme suit : le produit est dissous dans le chloroforme et la solution décolorée par le noir animal. Après évaporation de la solution, le résidu est recristallisé de l'alcool bouillant.

On obtient ainsi des petits cristaux incolores de P. F. 163° (n. c.); ce point de fusion ne se modifie plus par recristallisation soit de l'alcool, soit de l'éther.

Le produit est soluble dans le benzène et dans le chloroforme, peu soluble dans l'éther et dans l'acide acétique froid, plus soluble dans ce dissolvant à chaud, très peu soluble dans l'alcool froid et même difficilement soluble dans ce dissolvant à chaud; le produit est aussi très peu soluble dans l'éther de pétrole et insoluble dans l'eau.

Au point de vue cristallographique, le produit cristallisé de l'alcool se présente au microscope sous forme de petits cristaux de forme très complexe et sans allongement prononcé ; ils montrent de multiples facettes triangulaires et se colorent très vivement en lumière polarisée.

Analyses. — Subst., 0gr,1635; CO^2, 0gr,5110; H^2O, 0gr,0855; C 0/0, 85,23; H 0/0, 5,81. — Subst., 0gr,1679; CO^2, 0gr,5230; H^2O, 0gr,0857; C 0/0, 84,96; H 0/0 5,67. — Moyennes des résultats : C 0/0, 85,10; H 0/0 5,74.

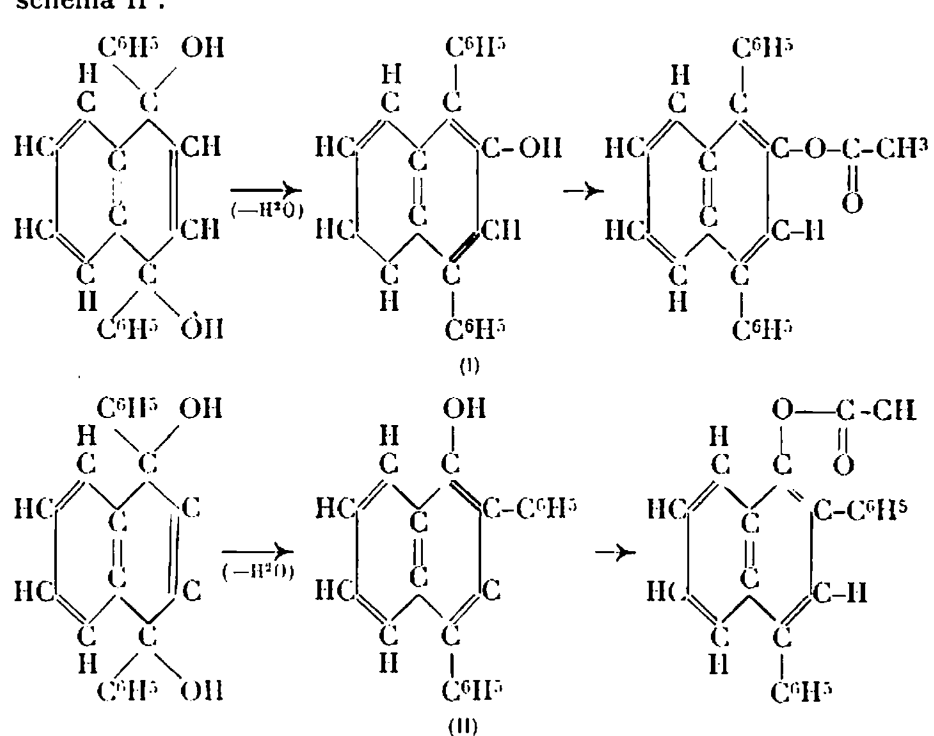
Détermination de la grandeur moléculaire par cryoscopie dans le benzène. — Trouvé 335,321.

Les résultats de l'analyse montrent que le produit obtenu n'est pas un dérivé diacétylé du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène. Le produit répond, en effet, à la formule $C^{24}H^{18}O^2$.

Valeurs calculées : C 0/0, 85,21; H 0/0, 5,33; poids moléculaire 338). Si on compare cette formule à celle du dioxy-1.4-diphé-

nyl-1.4-dihydronaphtalène ($C^{22}H^{18}O^2$) on peut déduire immédiatement que le nouveau produit en dérive par fixation d'un seul groupe acétyle et élimination d'une molécule d'eau.

En effet, la saponification du produit démontre qu'un seul acétyle a été fixé et elle conduit à un produit nouveau de formule $C^{22}H^{16}O$ (c.-à-d. $C^{22}H^{18}O^2$ (dioxy-diphényldihydronaphtalène) — H^2O). On peut conclure que la réaction se passe en deux phases : une première phase de déshydratation, une seconde phase d'acétylation du seul groupe OH resté dans la molécule. De plus, la déshydratation doit amener une transposition moléculaire transformant la forme quinonique en forme naphtalénique ordinaire. La réaction peut s'interpréter de deux façons différentes. Nous pouvons, tout d'abord, la formuler d'après le schéma I et considérer le produit obtenu comme étant le dérivé acétylé du diphényl-1.4-naphtol-2. Cette interprétation, la plus simple, est à première vue la plus plausible. Mais les résultats qui sont fournis par l'oxydation du composé et qui sont détaillés plus loin tendent à faire admettre une transposition moléculaire différente avec formation finale du dérivé acétylé du diphényl-2.4-naphtol-1, la réaction totale se formulant d'après le schéma II :



IV. — *Saponification du produit d'acétylation.*

1 gr. de produit acétylé est dissous au bain-marie dans le moins possible d'alcool éthylique (38 cc. environ). A la solution chaude j'ai ajouté 1cc,1/2 d'une solution KOH.14 N.

Après avoir été chauffée 6 heures au bain-marie, la solution est refroidie et diluée avec 115 cc. d'eau. Il ne se produit plus de pré-

cipitation, ce qui montre bien que la saponification est achevée. La solution alcaline est alors acidulée avec HCl et on obtient ainsi un volumineux précipité floconneux, qui est recueilli sur filtre, lavé et essoré à la trompe. Dans la solution séparée, il ne reste que des traces de produit.

Le produit obtenu est presque pur et le rendement est de 86 0/0 du dérivé acétylé mis en œuvre (théoriquement la saponification du dérivé acétylé du diphénylnaphtol doit donner 87,5 0/0 de diphénylnaphtol).

En dissolvant le produit au bain-marie dans le moins possible d'acide acétique dilué (acide à environ 70 0/0) on obtient par refroidissement une abondante cristallisation d'aiguilles incolores fondant à 143-144°.

Si l'on admet pour le dérivé acétylé la seconde formule, le nouveau produit obtenu ne peut être que le diphényl-2.4-naphtol-1.

Analyse. — Subst., 0gr,1705; CO^2, 0gr,5558; H^2O, 0gr,0890; C 0/0, 88,91; H 0/0, 5,80. — Calculé pour $C^{22}H^{16}O$, C 0/0, 89,19; H 0/0, 5,41.

Détermination de la grandeur moléculaire par cryoscopie dans le benzène. — Trouvé 305-317, moyenne 311. — Calculé 296.

Le produit est soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique; insoluble dans l'éther de pétrole et dans l'eau.

Les cristaux obtenus de l'acide acétique dilué ont été observés au microscope. Ce sont de longues aiguilles vivement colorées en lumière polarisée. Extinction parallèle à l'allongement. Allongement positif. Très probablement orthorhombiques.

V. — *Essais effectués en vue de caractériser directement les deux groupes OH du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène.*

Je dois signaler à cet endroit que divers essais tentés en vue de caractériser directement les deux groupes OH du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène n'ont pas donné le résultat attendu.

Je n'ai pu obtenir le dérivé diacétylé du produit ni par le chlorure d'acétyle, ni par l'anhydride acétique.

L'essai avec le chlorure d'acétyle effectué en ajoutant par petites portions un excès (3 cc.) de chlorure d'acétyle à la solution de 1 gr. de dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène dans 15 gr. de pyridine et en chauffant ensuite la masse au bain-marie pendant 2 h. 1/2, m'a permis seulement de récupérer environ 80 0/0 du produit mis en œuvre et non transformé.

L'essai avec l'anhydride acétique a été effectué en chauffant pendant 12 heures à l'ébullition au reflux un mélange de 1 gr. de dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, 20 gr. d'anhydride acétique et 6 gr. d'acétate sodique fondu. Le produit de réaction est un mélange de produit non transformé avec le dérivé monoacétylé obtenu précédemment beaucoup plus rapidement et en rendement presque quantitatif par l'anhydride acétique et H^2SO^4.

J'ai, d'autre part, tenté la méthylation du produit au moyen du diazométhane. Une solution éthérée de diazométhane, a été ajoutée à une solution benzénique du produit. Après onze jours de contac,

j'ai encore retrouvé l'intégralité du produit mis en œuvre et non transformé.

Ces insuccès me paraissent devoir être attribués à une cause d'empêchement stérique résultant de la position des deux groupes OH dans la molécule.

Dans les conditions qui favorisent une déshydratation préalable avec retour à la forme naphtalénique ordinaire (cas de l'acétylation avec l'anhydride acétique et H^2SO^4), cet empêchement, par suite du réarrangement moléculaire, disparaît pour le seul groupe OH qui reste dans la molécule. Ce groupe s'acétyle alors facilement.

VI. — *Oxydation du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène et du dérivé acétylé obtenu par l'anhydride acétique et H^2SO^4.*

L'oxydation du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène a été effectuée dans le but de transformer ce produit en *o*-dibenzoylbenzène :

C^6H^5 OH
C
C CH
C CH
C
C^6H^5 OH
→
C-C^6H^5
O
C-C^6H^5
O

Contrairement à mon attente, l'oxydation m'a fourni, au lieu du dibenzoylbenzène, un mélange d'une molécule d'acide *o*-benzoylbenzoïque et d'une molécule d'acide benzoïque.

Ce résultat me paraît s'expliquer difficilement, si on n'admet pas une transposition moléculaire accompagnant le processus de l'oxydation, la réaction totale se formulant comme suit :

C^6H^5 OH
C
CH
CH
C
C^6H^5 OH
→ $(-H^2O)$
OH
C
C-C^6H^5
CH
C
C^6H^5

→ oxydation
OH
C=O
C=O
C^6H^5
+
O
HO C-C^6H^5

La transposition moléculaire comporterait nécessairement la migration d'un groupe C^6H^5.

C'est le résultat de cette oxydation qui m'a fait envisager, comme je le disais plus haut, la possibilité d'une migration semblable dans la formation du diphénylnaphtol acétylé, obtenu par l'action de l'anhydride acétique et H^2SO^4, et proposer pour ce produit une formule différente de celle, qui à première vue, s'impose. D'ailleurs, l'oxydation du dérivé acétylé lui-même; effectuée dans les mêmes conditions que l'oydation du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, confirme cette hypothèse, étant donné qu'elle conduit également, non pas à l'*o*-dibenzoylbenzène mais à un mélange d'acide *o*-benzoylbenzoïque et d'acide benzoïque. Or, si on attribue au diphénylnaphtol-acétylé la formule :

C^6H^5–C; C–O–C(=O)–CH^3; CH; C–C^6H^5 (noyau naphtalénique)

ce résultat ne s'explique pas, attendu qu'avec cette formule nous sommes déjà revenus à la forme naphtalénique ordinaire et qu'une nouvelle transposition ne peut être imaginée ; par contre la seconde formule conduit logiquement au résultat qui a été obtenu par oxydation :

O–C(=O)–CH^3 sur C; C–C^6H^5; CH; C–C^6H^5 → C^6H^4(C(OH)=O)(C(=O)–C^6H^5) + HO(O)C–C^6H^5

La transposition moléculaire que je viens d'admettre dans le cas de l'oxydation du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène ne peut s'expliquer de la même façon que la transposition qui se fait dans le cas de l'acétylation du même composé. Ici, en effet, la déshydratation qui précède l'acétylation peut être attribuée uniquement à la nature du milieu dans lequel la réaction s'effectue et la déshydratation doit nécessairement amener un réarrangement moléculaire. Il n'en est pas de même dans le cas de l'oxydation. Si la réaction se passe réellement dans le sens que j'ai cru devoir admettre, il faut attribuer au composé une tendance à passer de la forme quinonique à la forme naphtalénique ordinaire. On pourrait, à ce

point de vue, comparer le dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène aux véritables quinols, classe de composés où la tendance au rétablissement du cycle benzénique s'affirme à tel point, qu'elle donne lieu aux transpositions moléculaires les plus inattendues (1).

A. *Oxydation du dioxy-1.4-diphényl-1-4-dihydronaphtalène.*

Une solution de 1 gr. de dioxy-diphényl-dihydronaphtalène et 3 gr. de bichromate sodique ($Na^2Cr^2O^7.2H^2O$) dans 25 cc. acide acétique est chauffée à l'ébullition pendant environ 6 heures dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La solution verte obtenue est alors diluée avec 100 cc. d'eau. On obtient un précipité jaune rouge qui par agitation se prend en une petite masse collante. Après séparation de ce produit, la majeure partie de l'acide acétique est neutralisée avec Na^2CO^3. On extrait au benzène: l'extrait obtenu est lavé à l'eau et enfin agité avec une solution de NaOH diluée. Après ce traitement, l'extrait benzénique ne donne plus par évaporation qu'une minime quantité d'une substance huileuse dont aucun produit défini n'a pu être retiré.

Par contre, la solution alcaline séparée donne, par acidulation avec HCl, un précipité blanc. Elle contient un mélange de deux acides dont l'un est entraînable par la vapeur d'eau. Après séparation, par cette voie, j'ai extrait à l'éther le produit entraîné (I) et le produit non entraîné (II).

Le résidu d'évaporation de l'extrait éthéré I est bien de l'acide benzoïque. Par recristallisation de l'eau chaude, il donne des aiguilles soyeuses et incolores fondant à 121°.

Le produit sublime comme l'acide benzoïque; enfin par mélange du produit avec l'acide benzoïque pur, le point de fusion de ce dernier n'est pas modifié.

Le résidu d'évaporation de l'extrait éthéré II est de l'acide *o*-benzoylbenzoïque. En effet, par recristallisation, j'ai obtenu les deux formes bien connues de cet acide. De l'eau chaude il cristallise avec une molécule d'eau de cristallisation et fond alors à 85-87°, tandis que le produit obtenu par cristallisation du chloroforme dilué avec de l'éther de pétrole fond à 127-128°. Enfin, l'analyse du produit anhydre m'a fourni les résultats suivants, qui concordent avec la composition de l'acide *o*-benzoylbenzoïque.

Analyse. — Subst., 0gr,1610; H^2O, 0gr,0688; CO^2, 0gr,4873; H 0/0, 4,75; C 0/0, 74,08. — Calculé H 0/0, 4,42; C 0/0, 74,33.

La séparation des deux acides ayant pu être réalisée presque quantitativement, j'ai pu déterminer le rapport des rendements en ces deux acides. Ce rapport a été trouvé sensiblement égal au rapport moléculaire.

Quant au produit jaune rouge précipité par addition d'eau au produit de la réaction, il a été dissous daus le benzène. L'évaporation de la solution benzénique rouge orangé a fourni d'abord un peu

(1) Auwers, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 443; Bamberger, *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 3600.

de dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène non transformé puis par nouvelle concentration et dilution avec l'éther de pétrole, un jet de cristaux manifestement hétérogène. A l'aide de la loupe, j'ai pu séparer grossièrement et en quantité très minime deux sortes de cristaux. Les premiers, jaunes, fondent vers 200° et ne sont probablement que du produit non transformé impur, les autres plus petits et plus rouges fondent peu nettement vers 240°. Ne disposant que d'une très minime quantité de ce produit visiblement encore très impur, je n'ai pu songer à l'examiner de plus près. Quoi qu'il en soit, le produit trouvé à cet endroit n'a rien de commun avec le *o*-dibenzoylbenzène, que j'attendais.

B. *Oxydation du dérivé acétylé obtenu par l'action de l'anhydride acétique et H^2SO^4.*

Cette opération, effectuée dans les mêmes conditions que l'oxydation précédente, conduit aux mêmes produits. Par addition d'eau à la solution acétique du produit de la réaction, on précipite une substance jaune rouge de consistance un peu sirupeuse, tandis que dans la solution séparée en retrouve le mélange d'acide benzoïque et d'acide o-benzoylbenzoïque.

La substance jaune rouge traitée par un peu d'éther se dissout partiellement et laisse un résidu plus rouge, difficilement soluble; ce résidu fond très peu nettement vers 240° et est identique au produit rouge retrouvé au même endroit dans l'opération précédente.

(Université de Liége, Laboratoire de Chimie organique).

N° 78. — Sur le caractère additif des systèmes conjugués hétérogènes, par M. Mircea JONESCU.

(13.9.1925.)

Le riche matériel expérimental dont nous disposons actuellement montre que les substances ayant une double liaison et un carbonyle conjugués (systèmes conjugués hétérogènes) peuvent additionner des substances à méthylène actif. On peut appliquer à ces réactions la théorie générale de Thiele selon laquelle le mécanisme de la réaction peut être représenté par le schéma suivant :

O=C—C=C< + $H_2C(C=O)(C=O)$ → [HO-C=C—C<, —HC(C=O)(C=O)] → O=C—CH—C<, —H-C(C=O)(C=O)

Cette interprétation, en parfait accord aussi avec la théorie électronique de la valence, permet de préciser et de prévoir d'une façon unitaire le cours d'une foule de réactions souvent assez

complexes qui, jusqu'à présent, ne pouvaient pas être expliquées d'une manière satisfaisante, telles par ex. les réactions des constellations hétérogènes des types suivants :

(α) ...O=C—C=C—C=O... (β) S—C=C—C=C—C=O...

(γ) O=C—C—C=O (δ) —C=C—C—C=C<

(ε)

L'étude détaillée de la manière de réagir de ces substances permet de préciser d'un côté le rôle des divers facteurs qui interviennent dans ces phénomènes d'addition et d'un autre côté d'établir la localisation des valences résiduelles les plus actives au sein de la molécule. On peut de cette façon prévoir et réaliser une série de réactions nouvelles, et la constitution des substances qui en résultent.

La première des réactions de ce type que l'auteur a étudié est l'addition de l'éther malonique et de l'acétylacétone à la double liaison de la benzylidène-indanedione (I), en employant l'alcoolate de sodium, ou la pipéridine comme agents de condensation.

La pipéridine en solution alcoolique absolue mène au diéther de l'acide-β-phényl-β-indanedionyl-α-carboxyle-propionique (II). Aig. blanches fondant à 108° :

$C^6H^4<(CO)_2>C=CH-C^6H^5$ + $H_2C(CO^2C^2H^5)_2$ (I) → $C^6H^4<(CO)_2>CH-CH(C^6H^5)-CH(CO^2C^2H^5)-CO^2C^2H^5$ (II)

L'alcoolate de sodium mène, par saponification partielle, à l'acide éther fondant à 112°, lequel, par saponification, donne le diacide fondant à 169° avec perte de CO^2 et ormation d'acide β-phényl-β-indandionyl-acétique fondant à 173°.

Toutes ces substances sont incolores et se dissolvent dans un excès d'alcali avec une coloration orangée.

Le diéther (II) aussi bien que l'acide éther donnent, lorsqu'on les chauffe au-dessus de leur point de fusion, la lactone VI, cristaux jaunes, insolubles dans les alcalis, fondant à 106°.

L'action de la chaleur sur l'acide aussi bien que l'action de l'acide sulfurique froid sur le diacide mène à la lactone (IV) fondant à 154°.

L'action de l'acide sulfurique froid sur le diéther (II) ou sur l'acide éther mène à la lactone (III) :

```
           O                                      O
           ||                                     ||
           C        C6H5                          C        C6H5
         /   \       |                          /   \       |
    C6H4       C——CH                      C6H4       C——CH
         \   //      \                          \   /       \
           C          CH-CO2C2H5                  C          CH2
            \        /                             \        /
              O——C=O                                 O——CO
            (III)                                   (IV)
```

L'ensemble de ces données expérimentales qui se complètent et se corroborent réciproquement ne laissent plus aucun doute sur la constitution de la substance.

L'acétylacétone donne avec la benzylidène-indanedione, sous l'influence de l'alcoolate de sodium, la phényle-1-indanedionyle-1-acétyle-2-butanone-3 (V) cristaux fondant à 111°. Cette dernière substance, chauffée en tube scellé avec une solution acétochlorhydrique, donne un mélange de 1-dihydro-1-phényl-1-oxy-3-fluorénone (VI) fondant à 200° et de phényl-1-oxy-3-fluorénone (VII) jaune, fondant à 266° :

```
                    C6H5
          CO         |
  C6H4<       >CH-CH—CH—CO-CH3
          CO             |
                         CO-CH3
                   (V)
```

```
            O                                 O
            ||                                ||
            C                                 C
          /   \                             /   \
     C6H4       CH                     C6H4       C
          \   /    \                        \   /   \\
  →         C       CH-C6H5                   C       C-C6H5
            ||      |                         ||      |
            HC      CH                        HC      CH
              \   //                            \   //
                C                                 C
                |                                 |
                OH                                OH
              (VI)                              (VII)
```

La quinone réagit avec l'acétylacétone dans les mêmes condi-

tions en donnant le diacétyl-dioxy-indacène (VIII), cristaux verts fondant au-dessus de 300° avec décomposition, solubles dans les alcalis avec une coloration violette intense :

```
          H                                    C-OH
          C=C-OH                            H/
          |   \                             C
          C    C-CO-CH3                     ||          C-CO-CH3
         /    /H                            C          /
      HC     C                            /   \
      ||     |                         HC       C
      C      CH                        ||       ||
     / \   //                          C        CH
CH3-OC-C    C                         / \     /
       \    |                 CH3-OC-C    C
        C=CH                          ||    ||
                                   HO-C====CH
                     (VIII)
```

N° 79. — Sur la couleur des spiranes; par M. Dan RADULESCU.

(19.3.1925.)

L'auteur en étudiant de plus près la constitution des spiranes colorés suivants : indanedione-indane-2.2-spirane (I) (Fecht, *D. ch. G.*, t. 40, p. 3890; 1907), le bleu de pyrol (II) et l'indophénine (même formule que II avec S au lieu des NH des noyaux pyrroliques) (Liebermann, *D. ch. G.*, t. 40, p. 2500; 1907), a pu s'assurer que ces substances n'ont pas la constitution que leur attribuent ces auteurs.

```
       CO     CH2                               CH=CH
C6H4<     >C<     >C6H4                    HN<    |
       CO     CH2                     C6H4      >C====C      CO
                                  HN<      >C<              C<     >NH
                                      CO        >C====C      C6H4
                                                 |     \NH
                                                 C====C
         (I)                                    (II)
```

La publication récente de Schlenck et Blum (*Lieb. Ann.*, t. 433. p. 95; 1923) a confirmé définitivement ses résultats en ce qui regarde le bleu de pyrol et l'indophénine. Quant au spirane de Fecht, celui-ci a la constitution (IV) qui résulte des réactions suivantes.

Le spirane (I) comme dicétone β-disubstituée (voir Leuchs et Radulescu, *D. ch. G.*, t. 45, p. 188; 1912). Radulescu et Tanasescu (*Bulet. Soc. St. din Cluj*, t. 1, p. 185-191; 1922) devrait être scindé par les alcalis pour donner l'acide (III) et être insensible à l'action

```
        CO         CH2
C6H4<       CH<       >C6H4
        CO2H       CH2
              (III)
```

des acides de la phéuylhydrazine et de l'hydrazine. La substance de Fecht est au contraire très stable envers les alcalis, elle est résinifiable par les acides, décomposée par l'acide bromhydrique aqueux donne une hydrazoue-hydrazine et avec l'ammoniac alcoolique l'imine cyclique (V). Elle ne peut donc avoir que la constitution (IV).

$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{C}\rangle C{=}C\langle{}^{-CH^2}_{O-CH^2}\rangle C^6H^4 \qquad \text{(IV)}$$

$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{C}\rangle C{=}C\langle{}^{-CH^2}_{NH-CH^2}\rangle C^6H^4 \qquad \text{(V)}$$

D'un autre côté, l'auteur a obtenu une série de spiranes de l'indanedione, de constitution parfaitement assurée, ayant le même chromophore que (I), à savoir : le bis-indanedione-cyclopentane-2.1.2.2-dispirane (VI), le bis-indanedione-tétrahydronaphtaline-2.2.2.3-

$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C(CH^2)-C(CH^2)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^4,\ \ CH^2{-}CH^2{-}CH^2 \ \text{(cycle)} \qquad \text{(VI)}$$

$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C(CH^2)-C(CH^2)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^4,\ \ CH^2{-}C^6H^4{-}CH^2 \ \text{(cycle)} \qquad \text{(VII)}$$

dispirane (VII) (voir *Bulet. Soc. St. din Cluj*, t. **1**, p. 335; 1922), le bis-indanedione-cyclopropane-2.1.2.2-dispirane (voir *ibid.*, t. **1**, p. 628; 1923) qui sont tous incolores.

En continuant ses études, l'auteur a obtenu aussi à partir de la 2-allyle-2-carboxéthyle-indanedione (VIII) (F. 69°), et de l'acide bromhydrique aqueux (1.78), le 4-valérolactone-indanedione-2.2-spirane (IX) fondant à 120-121°; à partir du même dérivé, par l'action du brome, le 5-bromo-4-valérolactone-indanédione-2.2-spirane, F. 154°.

$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C\langle{}^{CH^2-CH=CH^2}_{CO^2C^2H^5} \ \text{(VIII)} \xrightarrow[-\,C^2H^5OH]{+\,BrH} C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C\langle{}^{CH^2-CH-CH^3}_{CO-O} \ \text{(IX)}$$

A partir de la 2-phényl-2-allyl-indanedione, F. 75°, et de son bromhydrate, par le bromure d'aluminium, l'indanedione-1-méthyl-indane-2.3-spirane (X), F. 129-131°.

A partir de l'éther éthylique de l'acide indandionyle-phényle-acétique (F. 105°), par l'action de l'acide sulfurique, l'indanedione-indanone-2.3-spirane (XI), F. 170-171°.

$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C\langle{}^{C^6H^4}_{CH^2}\rangle CH-CH^3 \qquad \text{(X)}$$

$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C\langle{}^{C^6H^4}_{CH^2}\rangle CO \qquad \text{(XI)}$$

Toutes ces substances sont incolores.

Conclusions. — Le spirocarbone ne peut jouer le rôle de chromophore.

Un cycle, même en tension, ne peut pas se substituer à la double liaison essentielle d'une constellation chromogène, sans que la couleur disparaisse.

N° 80. — Sur la chimie des terpènes (II). Synthèse des diterpènes. Partie historique; par I. KONDAKOW et S. SAPRIKIN.

(22.2.1925).

Dans le mémoire précédent, on a noté la formation accessoire de polyterpènes. En voulant éclaircir la raison de leur origine, nous avons été conduits à vouloir les comparer aux substances de ce genre déjà connues. Nous nous sommes aperçus que c'était là un domaine bien mal exploré. Nous nous permettons donc de faire précéder nos recherches originales d'un exposé historique de la question.

Vers la fin de nos recherches, c'est-à-dire en 1910, nos connaissances sur les polyterpènes naturels ou artificiels et, en particulier, sur les diterpènes étaient relativement peu avancées, en tous cas pleines d'erreurs et de contradiction. De leur constitution, presque rien n'était connu, ce qui a été justement remarqué par Semmler, non seulement dans son travail universellement connu : *Atherischen Oele*, Bd II, pp. 606-609, 1906, mais encore dans certaines revues d'avant 1910.

Il n'existait aucune classification de ces terpènes et il est difficile d'en créer une, même à présent. Pour faciliter leur étude, nous les avons divisés en deux groupes : polyterpènes naturels et polyterpènes, pour ainsi dire « synthétiques ». Les uns et les autres sont divisés suivant leur degré de polymérisation. Dans le groupe des polyterpènes naturels on ne connaît jusqu'à présent que les di- et tri-terpènes, et dans le groupe des terpènes « synthétiques », — les tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octo-, et autres terpènes.

Les diterpènes naturels.

Dans un article préliminaire (1) nous avons donné quelques renseignements épars sur les di- et triterpènes connus à l'époque. Leur nombre s'est enrichi depuis seulement de deux ou de trois représentants.

Le premier diterpène naturel a été trouvé par Henry (2) dans la résine de sandaraque avec du *d*-pinène; ce diterpène avait les constantes suivantes : Eb. = 260-280°; $d^{15}_{15} = 0,9385$; $n_D = 1,5215$; $[\alpha]_D = -55°$. On a seulement indiqué qu'il verdit pendant sa conservation, qu'il réagit sur le Br avec dégagement de HBr, qu'il ne

(1) *Acta et commentationes Jurjevensis*, 1915, 23, n° 3.
(2) *Journ. Am.*, 1901, t. 79. p. 1144-1164; *C. B.*, 1901, t. 2. p. 811.

se combine pas avec HCl et ne forme ni nitrosite, ni nitrosochlorure, ni nitrosate.

Un autre diterpène $C^{20}H^{32}$ a été trouvé par le même chercheur, en traitant par l'HI fumant l'acide pimarique (?) inactif isolé de la même résine.

Ce carbure, facilement oxydable à l'air est coloré en vert, avec fluorescence bleue. Ses constantes sont : Eb. = 180-185° (11 mm.); $\alpha_D = \pm 0$; $d_{15} = 0{,}967$.

D'après l'auteur ce diterpène n'est identique ni avec le colophène de Deville, ni avec le précédent.

Cela s'explique du fait, que, dans le premier cas, Henry avait en réalité un sesquiterpène et non un diterpène et, dans le second cas, que l'abiétène Easterfeld-Bagley ou l'abiétinène hydrogéné peut être mélangé de quelques diterpènes hydrogénés.

Enfin le même auteur a obtenu encore un diterpène, en chauffant dans le vide l'acide de la sandaraque ayant la formule $C^{30}H^{46}O^{5}$ obtenu de la même source.

Parmi les produits de la décomposition de cet acide à structure inconnue, outre le CO^2, il a été obtenu un diterpène ayant $[\alpha]_D = +58°,42'$, identique d'après Henry au diterpène préformé dans cette résine (c'est-à-dire sesquiterpène). On ne saurait dire si ces hydrocarbures appartiennent aux diterpènes ou aux sesquiterpènes, ou aux abiétènes ou à leurs dérivés hydrogénés ; toutefois il n'y a aucun doute, que les polyterpènes de Semmler dont il va être question appartiennent aux diterpènes véritables.

Camphorènes.

Trois camphorènes sont connus α, β et iso-α. Les deux premiers ont été isolés par Semmler (1) des portions supérieures de l'huile de camphre brute (d'où leur nom), et ensuite obtenus synthétiquement à partir de composés de constitution définie. Le troisième, iso-α-camphorène, a été obtenu par isomérisation de l'α-camphorène. Le camphorène brut isolé par Semmler et Rosemberg (2), après examen plus approfondi a été trouvé être un mélange de camphorène α et β.

En étudiant l'attitude de ce camphorène brut envers l'HCl, Semmler a obtenu deux chlorhydrates ; l'un cristallisé $C^{20}H^{32}, 4\,HCl$, fusible à 129-130°, et un autre, non cristallisable, qui restait dans les eaux-mères. En séparant 4 HCl du premier chlorhydrate, Semmler et Rosenberg ont obtenu un α-camphorène pur : Eb. = 177-178° (6 mm.); $d_{20} = 0.8870$; $\alpha_D = \pm 0$; $n_D = 1{,}50339$; M.R. = 90,6; pour $C^{20}H^{32}|\!\!=^4 = 90{,}48$, qui se transforme en le même chlorhydrate solide et par réduction fournit l'acto-hydro-α-camphorène : bouillant à 174-176° (9 mm.); $d_{20} = 0{,}8526$; $n_D = 1{,}4647$; $\alpha_D = \pm 0$. L'α-camphorène est interverti sous l'action de l'acide sulfurique en solution acétique en un iso-α-camphorène bouillant à 196-197° (19 mm.); $\alpha_D = \pm 0$;

(1) *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 768.
(2) *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 768.

$d_{21} = 0{,}9029$; $n_D = 1{,}50300$; M.R. $= 89{,}05$; pour $C^{20}H^{32}\ulcorner^{3} = 89{,}045$.

Outre l'α-camphorène préformé dans l'huile de camphre, on a obtenu des solutions-mères, restant après l'isolement du tétrachlorhydrate solide, par séparation des éléments de HCl un autre diterpène, le β-camphorène, liquide bouillant à 170-180° (7 mm.); $\alpha_D = \pm 0$; $d_{20} = 0{,}930$; $n_D = 1{,}518$; M.R. $= 88{,}61$; pour $C^{20}H^{32}\ulcorner^{3}$. C'est un carbure bicyclique à trois doubles liaisons. Ce diterpène peut n'être pas pur et peut représenter un mélange de diterpènes isomérisés pendant les opérations.

Suivant Semmler et Rosenberg ces diterpènes sont les premiers représentants des diterpènes trouvés dans la nature. Les recherches ultérieures de Semmler et Jonas (1) ont été orientées vers l'établissement de la structure de ces camphorènes et surtout vers leur synthèse à partir des composés de constitution connue.

Les essais de synthèse des camphorènes à partir de l'isoprène, du limonène, d'α et β-phellandrènes, de l'α-pinène, de nopinène ont abouti à des diterpènes, autres que les camphorènes. Les essais de fixation de l'isoprène sur les terpènes monocycliques et polycycliques n'ont également pas eu de succès, parce que le limonène, le β-phellandrène, l'α-pinène, le nopinène et le sabinène ne peuvent pas être combinés avec l'isoprène. Ces laits négatifs ont une importance essentielle pour la connaissance de la constitution des diterpènes. Seules, les expériences sur la polymérisation du myrcène, chauffé dans des bômbes à 250-260° ont abouti à l'obtention des camphorènes.

Le mélange des diterpènes, obtenu dans ce cas et qui ressemble beaucoup à ceux obtenus auparavant par Harries (2), a fourni 50 0/0 de diterpènes bouillant entre 175° et 195° (8 mm.), avec $\alpha_D - 1°$; $d_{18} = 0{,}8831$; $n_D = 1{,}50152$ et 30 0/0 de polyterpènes à l'état de masse visqueuse. De la fraction des diterpènes traitée par HCl en solution dans l'éther absolu refroidi considérablement, on a obtenu le tétrachlorhydrate cristallisé fondant à 129-130°, mentionné ci-dessus. L'α-camphorène synthétique régénéré de ce chlorhydrate avait les constantes du camphorène naturel.

Ici aussi, comme dans le cas des camphorènes naturels, ils restait des chlorhydrates liquides; en leur enlevant les éléments de HCl, on obtenait également un diterpène bouillant à 175-185° (9 mm.); avec $\alpha_D = \pm 0$; $d_{20} = 0{,}8975$; $n_D = 1.50432$, qui cependant ne ressemblait pas au β-camphorène.

En chauffant le myrcène avec l'isoprène, les auteurs ont obtenu un mélange de sesquiterpènes et de polyterpènes dont ils ont isolé un diterpène bouillant à 174-195° (8 mm.) ; avec $\alpha_D = \pm 0$; $d_{20} = 0{,}8890$; $n_D = 1{,}5034$ et un polyterpène sous forme d'une masse ductile.

Enfin, Semmler a préparé des diterpènes isomères du camphorène par synthèse (3) à partir des sesquiterpènes, du zingiberène et de l'isoprène. Le diterpène isolé des fractions hautes (150-200°,

(1) *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 1566.
(2) *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 3264.
(3) *D. ch. G.*, 1913, t. **46**. p. 1821.

11 mm.) avait les constantes suivantes : $[\alpha]_D = -13°$; $d_{20} = 0,9085$; $n_D = 15037$, c'est-à-dire d'un diterpène bicyclique. En outre, il a isolé aussi le dizingiberène, un triterpène $C^{30}H^{48}$: $[\alpha]_D = -5°$; $d_{20} = 0,9287$; $n_D = 15187$.

En se basant sur la constitution donnée par Semmler au zingiberène, comme dérivé de la série méta-, il faut penser que les diterpènes obtenus de ce sesquiterpène sont des dérivés méta substitués.

L'idée que les terpènes sont des produits de condensation de deux molécules d'isoprène, les sesquiterpènes de trois et les diterpènes de quatre molécules, etc. qui est à présent présentée par certains comme une nouveauté, est une idée ancienne, qui est d'ailleurs prise comme base de la classification contemporaine des terpènes et qui dans son développement historique, a été, avec beaucoup de maîtrise, exposée par Semmler, Bd II, pp. 513-523, 1906. Que l'isoprène est l'ancêtre qui engendre les caoutchoucs, c'est une opinion connue déjà depuis un quart de siècle. Schématiquement, cette idée fut présentée par Weber (1); ses bases expérimentales se retrouvent dans les vieilles recherches de Bouchardat qui ont été confirmées par des recherches plus récentes, comme il a été indiqué ci-dessus, par Semmler dans la synthèse de certains sesquiterpènes et diterpènes naturels, et, d'autre part, dans les synthèses du caoutchouc d'isoprène. On ne doit pas ici oublier que les synthèses de ces composés ont été effectués dans des bombes, à température élevée, ou sous l'influence de réactifs énergiques qui n'existent pas dans la nature.

Pour épuiser l'histoire des diterpènes naturels, il reste encore à citer les recherches publiées après notre article par le chimiste japonais By So Uchida (2). Cet auteur a isolé de la Cryptomeria japonica un diterpène, le *cryptomérène*, à partir des fractions de cette huile, distillant entre 180-200° (15 mm) ; de ce mélange, il a isolé un diterpène solide l'α-cryptomérène, Eb. = 198° (15 mm.) ; 345° (760 mm.) ; T.F. = 61° ; $[\alpha]_{D20} = -34°,22$; l'α-cryptomérène ne se combine pas avec le brome ; traité par HCl, il s'isomérise en un autre diterpène le β-*cryptomérène* fusible à 211-212°.

Ces deux diterpènes, d'après l'auteur, sont des composés saturés. L'aptitude de l'α-cryptomérène à s'isomériser indique, avec une certaine probabilité, la présence de liaisons cycléniques (trois liaisons).

Enfin, le dernier diterpène naturel, $C^{20}H^{32}$, a été décrit vers la fin de 1922 par B. H. Gaudie (3). Ce diterpène appelé *dacrylène* a été isolé du Dacrydium biforme. Ses constantes sont : T. F. 91° ; $\alpha_D = 14°,90$; M. = 251,318 (dans le benzène). C'est un diterpène non saturé, qui donne un dibromure cristallin fusible à 110°.

Pour mieux comparer entre elles les propriétés des diterpènes naturels ci-dessus et celles des différents diterpènes synthétiques

(1) *D. ch. G.*, 1901, t. **33**, p. 785.
(2) *Am. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 4687.
(3) *Journ. Soc. Am. chem. Ind.*, 1922, t. **42**, p. 357 ; *C. B.*, 1923, t. **3**, p. 1371.

décrits plus loin, nous donnons un tableau des diterpènes naturels (Tab. I).

Les diterpènes « synthétiques ».

Il est beaucoup plus difficile de faire une revue de ce groupe que de celui des diterpènes naturels, car les faits certains sont peu nombreux. Nous avons partagé l'examen de ce groupe en deux périodes : la première précédant la publication de notre article préliminaire et la seconde, après son apparition.

L'absence de classification des diterpènes, qui rend difficile leur examen, a beaucoup retardé leur étude. Dans son ouvrage Semmler (1) leur consacre trois pages seulement; dans l'édition récente de Beilstein (2), il y en a encore moins. Pour la commodité de l'examen, nous groupons les diterpènes autour des monoterpènes dont ils dérivent.

Il existe suffisamment de méthodes de préparation de cette classe de terpènes, mais aucune ne donne une idée nette de la constitution des composés obtenus; nous en ignorons la structure.

On sait seulement que ce groupe des polyterpènes diffère des polyterpènes naturels, surtout par leur inaptitude à fournir des dérivés caractéristiques. Malgré l'absence de données sérieuses, on a néanmoins essayé de leur attribuer une structure définie. Par exemple, Bischoff et Nastfogel (3) ont donné une structure au *colophène*, en ayant en vue les deux colophènes avec le groupement cyclobutanique. Mieux, certains vieux chercheurs comme par exemple Lévy ont admis que par oxydation, ils fournissent des acides résineux tels que l'acide abiétinique ou ses isomères. Cette hypothèse, qui fut dans nos temps soutenue par Frankforter (4) et certains autres, est dépourvue de tout fondement; l'affirmation de Frankforter que le colophène, obtenu par une méthode spéciale, donne par oxydation un acide isomère de l'acide abiétinique, est douteuse. L'incertitude de cette hypothèse réside dans le fait que, dans la constitution des diterpènes « synthétiques », il n'existe pas les groupements phénanthréniques ou naphtaléniques qu'on trouve dans le squelette des acides résineux. L'histoire des soi-disant diterpènes et polyterpènes « synthétiques », obtenus à partir des terpènes bicycliques et monocycliques a débuté en 1840 quand Deville a obtenu le colophène en préparant le *térébène* classique.

Colophène.

Pour obtenir le térébène et le colophène, Deville traitait successivement l'essence de térébenthine française par l'acide sulfurique, jusqu'à perte du pouvoir rotatoire. Deville a obtenu aussi

(1) *Die Ätherischen Oele*, Bd II, p. 605.
(2) *Handbuch. d. org. Chem.*, Bd V, 1924, p. 508. Chez Gildenmeister, chez Parry, il n'y a rien concernant les polyterpènes.
(3) *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 1923.
(4) *Journ. Amer. Pharm.*, 1913, t. 85, p. 53.

TABLEAU I.

Les diterpènes naturels ou les isomères qui en dérivent.

NOTA. — R. M. pour $C^{20}H^{32}$: $\digamma^{3}$ bicycl. = 88.77; $\digamma^{3}$ monocycl. = 89.045; $\digamma^{4}$ = 90.48.

Auteurs	Méthode de préparation	T. E.	Pouvoir rotatoire α_D	Poids spécifique	Réfraction	Réfraction moléculaire
Henry	De la résine de sandaraque	260–280°	$[\alpha]_D$ + 55°	0,9386 (15°)	1,5215	»
	De l'acide callitrolique	260–280	+ 58°42	0,9300 (15°)	1,5238	»
	De l'acide pimarique inactive	mm. 180–185 (11)	± 0°	0,9670 (15°)	»	»
	Camphorène brut	180–190 (11)	± 0	0,9276 (20°)	1,51986	»
Semmler	α-Camphorène de tétrachlorhydrate	177–178 (6)	± 0	0,8870 (20°)	1,50339	90,60
	iso-α-camphorène isomérisation α.-C.	193–197 (19)	± 0	0,9029 (21°)	1,50300	89,05
	β-Camphorène de l'huile de camphre	170–180 (7)	± 0	0,930 (20°)	1,518	88,61
	Camphorène du myrcène	175–195 (8)	± 1	0,8831 (17°)	1,50152	»
	β-Camphorène du myrcène	175–189 (9)	± 0	0,8975 (20°)	1,50433	»
	α-Camphorène du myrcène	178–180 (8.5)	± 0	0,8844 (18°)	1,50199	90,64
	Octohydrocamphorène	174–176 (9)	± 0	0,8526 (18°)	1,46470	»
By-So-Uchida	Cryptomérène	345° (760) 198 (15)	$[\alpha]_D^{30} = -34°22$	»	»	composé saturé
	Iso-cryptomérène	t. f. 211–212°	»	»	»	
B. H. Goudie	Dacrylène	t. f. 91°	14°90	»	»	oléfinique

un diterpène en distillant la colophane sous la pression atmosphérique et lui a donné également le nom de colophène (1). Il considérait les deux carbures comme identiques, ce qui a donné lieu aux confusions et erreurs ultérieures.

Pour éviter une pareille confusion, nous désignerons le premier diterpène comme *colophène* et le second comme « *colophène* ». Peu de temps après, le même chercheur (2) a obtenu le *colophène* en traitant l'essence de térébenthine ainsi que la terpine et son hydrate par l'anhydrique phosphorique.

Ces méthodes de polymérisatien des monoterpènes sont devenues depuis universelles.

Des propriétés du colophène Deville n'a indiqué que la composition $C^{40}H^{32} = C^{20}H^{32}$, la T d'éb. = 310-315°, $d = 0{,}940$; Gerhardt a ajouté, qu'il était optiquement inactif; $\alpha_D = \pm 0$; $d_{21} = 0{,}930$, que sa densité de vapeur = 11,13 [au lieu de 9,525] qu'il avait une fluorescence bleue et réagissait avec HCl en donnant un produit d'addition, dont la craie, la baryte régénèrent le colophène.

A ces données peu nombreuses, il n'a été ajouté que très peu par Riban (3). Riban, comme on le sait, a indiqué que le colophène peut être obtenu de l'essence de térébenthine traitée non seulement par l'acide sulfurique, mais encore par le trichlorure d'antimoine. Dans le dernier cas, en même temps que le colophène, il se forme aussi du tétratérébenthène (4) qui, par décomposition, fournit également le *colophène* et un carbure $C^{10}H^{16}$. Riban a démontré également que le térébène, sous l'action de H^2SO^4, se transforme en colophène et sous l'action de $SbCl^3$ en tétratérébène. Des propriétés du colophène, Riban a indiqué le point d'ébullition 318-320°; la densité de la vapeur à 288° sous 20 mm. = 8,3 [au lieu de 9,4].

Les recherches d'Armstrong-Tilden (5) ont complété ces données sur le térébène et le colophène en indiquant la marche exacte du traitement et en apportant des données expérimentales précises sur la composition du térébène. Ainsi, ils ont établi que le térébène peut être obtenu également avec l'essence américaine, suivant les méthodes de Deville, Riban et de Flawitzky et qu'il constitue un mélange de camphène, de « terpilène » et de cymène, que le colophène par décomposition fournit le térébène brut en mélange avec encore un carbure $C^{10}H^{20}$; qu'en traisant l'essence de térébenthine par l'acide sulfurique [1 vol. H^2SO^4, 1 vol. H^2O] suivant la méthode de Flavitzky, on n'obtient pas de camphène; que le tétratérébenthène en se décomposant fournit le carbure $C^{10}H^{16}$ et le camphène.

Une autre vieille méthode de polymérisation des monoterpènes en di- et polyterpènes est l'emploi des températures élevées. Ainsi,

(1) *Ann. chim. Phys.* (2), 1840, t. **75**, p. 66; *Ann. Chem.*, 1840, t. **37**, p. 192.
(2) *Ann chim. Phys.* (3), t. **27**, p. 85; *Ann. Chem.*, t. **71**, p. 350.
(3) *Ann. chim. Phys.* (5), 1873, t. **6**, p. 40; *C. R.*, t. **76**, p. 47; t. **77**, p. 483; *Bull.* (2), t. **20**, p. 100 et **242**.
(4) *C. R.*, t. **79**, p. 389; *Bull.* (2), t. **22**, p. **253**; *Jahr.*, 1874, p. 451.
(5) *D. ch. G.*, 1879, t. **12**, p. 1755.

Berthelot (1) avait obtenu un *métatérébenthène* avec une rotation gauche à partir de l'essence de térébenthine française et le *métaaustralène* droit à partir de l'essence de térébenthine droite, en opérant à 300°. Comme propriétés de ces diterpènes, il n'a indiqué que la T éb. = 360° (?) $d_{20} = 0{,}913$.

Cette méthode de Berthelot, avec certaines modifications, a été plus tard essayée par d'autres. Ainsi Semmler (2), chauffant l'α-pinène en tubes scellés, obtint un diterpène acyclique $C^{20}H^{32}$ bouillant à 170-180° (10 mm.); $\alpha_D = -1°$; $d_{20} = 0{,}8892$; $n_D = 1{,}51020$; MR = 92,43; $C^{20}H^{32}F^{5} = 92{,}19$.

Si ces données sont correctes, dans cette préparation de Semmler, il se produit des changements importants dans la constitution du pinène avec destruction de ses noyaux caractéristiques.

A partir du nopinène, Semmler, en opérant dans les mêmes conditions, a obtenu un diterpène monocyclique bouillant à 170-185° (10 mm.); $\alpha_D = -3°{,}5$; $d_{20} = 0{,}8950$; $n_D = 1{,}50950$; MR = 90,84; $C^{20}H^{32}F^{4} = 90{,}48$.

Frankforter (3) et ses élèves, dans une série d'articles sur les terpènes et polyterpènes, tendent à établir l'opinion que les acides des résines sont dérivés des polyterpènes. Ils ont élaboré une nouvelle méthode de préparation de ces derniers à partir du biiodure de pinène (4), dont nous parlons plus loin. Le diiodopinène, purifié par distillation dans le vide, a fourni un *diterpène* sous l'action de la lumière solaire. C'est un liquide épais dans lequel se trouvent deux radicaux de pinène. Dans les résidus de distillation de ce diterpène, on a obtenu un produit solide, ressemblant à la colophane, qui a été nommé par l'auteur *colophonène* ou *tétrapinène*. Le diterpène est stable à l'air, et peut être oxydé en acides résineux, semblables aux acides naturels, tels que l'acide abiétinique.

Des polymères, Frankforter et Poppe ont isolé un diterpène, qu'ils ont nommé *dipinène* $C^{20}H^{32}$ T. éb. = 172° (7 mm.); $\alpha_D = \pm 0$; $d_{20} = 0{,}947$; $n_{D_{20}} = 1{,}52517$; M = 282 au lieu de = 272. La méthode de polymérisation du pinène suivant Frankforter-Poppe sera décrite et examinée plus loin avec plus de détails. Après la publication de nos recherches, Broks (5), a étudié l'*attitude* des pinènes envers l'acide sulfurique de différentes concentrations. En traitant l'α-pinène par l'acide sulfurique à 85 0/0 il a obtenu un *diterpène* $C^{20}H^{32}$ bouillant à 170-175° (15 mm.); $d = 0{,}938$; et, en outre, un polyterpène liquide.

A partir du β-pinène, les mêmes auteurs ont obtenu un diterpène $C^{20}H^{32}$, bouillant à 165-171° (17 mm.); $d = 0{,}935$; $n_{D_{20}} = 1{,}4838$.

Outre ces méthodes de synthèse du dipinène, on connaît encore une méthode originale de synthèse des polyterpènes et, en particulier, des diterpènes décrite par Losanitch (6) pendant la guerre.

(1) *Ann. chem. Phys.* (3), t. **39**, p. 19.
(2) *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 2077.
(3) *Journ. Am. Pharm.*, 1913, t. **85**, p. 53; *C. B.* (2), 1913, p. 1687.
(4) *8 th. Internat. congr. Appl. chem. (Appendit)*, t. **25**, p. 363, cf.
(5) *Am. chem. Journ*, 1918, t. **40**, p. 844.
(6) *Bull. Soc. de Stiinte din Bucarest*, t. **23**, p. 3-33; *C. B.* (2), 1914, p. 613.

Nous avons pris connaissance de ce travail après la publication de notre communication. Par l'électrosynthèse dans le vide, à partir des différents terpènes, ce chercheur obtenait des polyterpènes liquides et solides. Les premiers sont des polymères *bimoléculaires* et les seconds des produits de condensation *polymoléculaires*. Cependant, les données relatives à ces polyterpènes sont très peu nombreuses. Le diterpène liquide obtenu par Losanitch en partant du pinène, le *dipinène* $C^{10}H^{16}$: $C^{10}H^{16}$ c'est-à-dire rattaché par le groupement cyclobutanique, bouillant à 170-175° (14 mm.) et le polymère solide héxapinène $(C^{10}H^{15})^6$, était masse jaune, résineuse ressemblant à la colophane, fondant à 100°.

Ces recherches n'établissent pas si les *diterpènes* peuvent être condensés par ces méthodes plus fortement en *polyterpènes*.

Un intérêt particulier s'attache à l'isomérisation du pinène en terpènes mono- et bicycliques et de la polymérisation en polyterpènes sous l'action de la terre à foulon agissant comme catalyseur hétérogène à différentes températures, qui a été décrite par Goarwitch. (1) Les données de ce chercheur qui partait du pinène lévogyre ($\alpha_D = -39°,6$), sont si peu nombreuses, qu'il est impossible de juger des propriétés des polyterpènes obtenus. Des produits de l'isomérisation du pinène (25 0/0 de terre à foulon) il a isolé au-dessous de 160° 1,4 0/0 ; à 160-162° 20,4 0/0 ; l'auteur a isolé 7 0/0 de *camphène* par rapport à la quantité de pinène employé. Des mélanges de pinène et de camphène de telle composition il est impossible d'isoler le camphène en forme cristalline. Néanmoins, de ces données, l'auteur a tiré une série de conclusions, qui ne sont pas confirmées par les résultats de nos recherches exposées plus loin. D'après l'auteur, la transformation de pinène en les composés sus-indiqués sous l'action de la terre à foulon est un procédé purement physico-chimique, qui a lieu sans passer par des composés intermédiaires.

L'insuffisance des données expérimentales et l'incertitude de la théorie de Gourwitch ont provoqué la vérification de ses travaux par Venable (2) qui, en partant d'un pinène de pouvoir rotatoire inconnu, bouillant à 155°,5-157°,5°, $n_D = 1,4671$, a obtenu outre le *dipentène*, le *terpinène* et le *cymène* et autres composés avec les hydrocarbures à température d'ébullition inférieure à 150°, le *terpinéol* et les *sesquiterpènes* et comme produits principaux de la réaction un mélange de *diterpènes* distillant dans de limites de température assez étendues ; enfin, malgré les affirmations de Gourwitch il n'a pas trouvé de camphène.

Le *diterpène* obtenu par Venable bouillait à 315-335° ; $d_{25} = 0,94$; $n_{D25} = 1,5084$; $M = 270$; $C^{20}H^{32} = 272$ d'après l'auteur, il correspond au diterpène de Frankforter et Poppe. *Le mélange des polyterpènes consiste en des composés solides.* Selon Gourwitch, les produits principaux de la transformation des pinènes sont ses polymères labiles et stables. D'après Venable, les polymères sont des produits

(1) *Journ. Russe*, 1915, t. **47**, p. 827 ; 1916, t. **48**, p. 837 ; *C. R.* (1), 1923, p. 1580, (3), p. 41 ; *Zeit. phys. Ch.*, 1923, t. **107**, p. 235.
(2) *Journ. Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 728 ; *C. B.* (3), 1923, p. 41.

de la polymérisation des carbures déjà isomérisés. Cette explication sera examinée avec plus de détails plus loin. A partir des autres monoterpènes bicycliques, on n'a pas obtenu de polyterpènes par les moyens de polymérisation connus.

Losanitch seul a obtenu des polyterpènes au moyen de l'électrosynthèse à partir du camphène. Ce fait est particulièrement intéressant parce que le camphène, comme on le sait, ne se polymérise, ni sous l'action d'une température élevée, ni sous l'action de l'acide sulfurique, ni de $ZnCl^2$. Losanitch a obtenu deux types de polymères : *dicamphène* $C^{10}H^{16}$: $C^{10}H^{16}$, Eb. 160-170° (14 mm.) et un *polymère solide*.

Diterpènes et polyterpènes obtenus des terpènes monocycliques de la série para.

Le premier diterpène de ce groupe d'hydrocarbures a été obtenu par Schmidl (1) en traitant l'essence de cajeput par l'anhydride phosphorique. Le dicajeputène bout à 310-316°; sa densité de la vapeur = 7,96 ; c'est un liquide jaune-citron, à fluorescence bleue. Il s'oxyde à l'air, en se colorant en rouge. Pour avoir une idée juste de la source de laquelle ce terpène a été obtenu, il faut rappeler que, dans l'huile de cajeput se trouvent du pinène, du limonène et de l'eucalyptol ou cinéol. On ne savait pas lequel de ces composants donnait naissance au diterpène, jusqu'aux recherches de C. Hell-Stürcke, Lafont et de Pickard-Keynion.

Hell-Stürcke (2) en traitant l'essence de cajeput française bouillant à 172°,5-173° par P^2O^3 a obtenu un *dicinène*, $C^{20}H^{32}$, bouillant à 328-335°, sous forme d'une huile claire, à faible fluorescence bleue. Dans cette essence, on trouve aussi du *pinène*, du *limonène* et du *cinéol*. Les recherches de Lafont (3) ont établi que le citrène (limonène) traité par l'acide formique à température ordinaire ou chauffé pendant 18 heures à 100° fournit le *dicitrène* : Eb. = 210-212 (40 mm.); $\alpha_D = \pm 0$; $d_0 = 0{,}9404$; *d*-vapeur à 350° = 11,5 [$C^{20}H^{32} = 9{,}4$). C'est un liquide épais, s'oxydant à l'air; en solution dans l'ether, il absorbe l'HCl. Pour élucider le mécanisme de formation du dicajeputène ou dicinène (dicitrène) le travail de Pickard-Keynion (4) a une importance assez grande. Ces auteurs, en traitant le *cinéol* par les composés iodo-magnésiens et décomposant ensuite par l'acide sulfurique dilué ont obtenu parmi des produits de la réaction, outre le terpinéol, un *diterpène* $C^{20}H^{32}$ bouillant à 121° (18 mm.). La réaction de formation du diterpène dans les conditions de Pickard est analogue à la réaction de Deville, qui avait obtenu en partant de la terpine et de son hydrate avec P^2O^5 un diterpène, le *colophène*.

(1) *Journ. chem. Soc.*, 1860, t. **94**, p. 65; *Jahr.*, 1860, p. 481.
(2) *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 1973.
(3) *Ann. chim. Phys.* (6), t. **15**, p. 174-178.
(4) *Journ. chem. Soc.*, 1906, t. **91**, p. 904; *C. B.* (2), 1907, p. 239.

Semmler (1), par ses synthèses de sesqniterpènes et diterpènes, a établi que le *limonène* chauffé en tubes scellés avec l'acide acétique en présence d'acide sulfurique, c.-à-d. dans des conditions voisines de celles d'éthérification suivant B. W., fournit un *diterpène* bouillant à 179-190° (10 mm.), avec $\alpha_D = \pm 0$; $d_{20} = 0,9081$; $n_D = 1,50376$; M. R. = 88,64; pour $C^{20}H^{32}F^3$ (bicyclique), on a calculé 88,77.

Cet article de Semmler est parvenu à notre connaissance après notre publication, car il avait paru pendant la guerre.

Losanitch (2), également par les méthodes indiquées à partir du *limonène* a obtenu des polymères liquides et solides, et en les fractionnant il a isolé un *dilimonène* liquide $C^{19}H^{16}=C^{10}H^{16}$ bouillant à 180-200° (14 mm.).

Brocks (3), avec du *limonène* traité par l'acide sulfurique, a obtenu un *diterpène* bouillant à 167-172° (12 mm.); $d_{20} = 0,939$; $n_{D20} = 1,4828$.

(Cette réfraction ne correspond pas à la réfraction des diterpènes.)

Des autres terpènes monocycliques de la série para du limonène ont été également obtenus des polymères. p. ex. du *phellandrène* et du *carvénène*.

Ainsi Pesci (4), en faisant bouillir un certain temps le β-phellandrène droit, ou en le chauffant pendant 20 heures à 140-150° dans des tubes scellés a obtenu un polyterpène solide fusible à 86°, qui à 300° se décomposait en *diphellandrène* $\alpha_D = -1°$; $d_{10} = 0,9523$.

La même méthode a été éprouvée par *Semmler* dans des conditions un peu différentes; cet auteur a obtenu en chauffant le *β-phellandrène* non pas un polyterpène mais un diterpène, le *diphellandrène* bouillant à 175-185° (10 mm.), $\alpha_D = +9°,5$; $d = 0,9130$; $n_D = 1,50803$; M. R. = 88,87; pour $C^{20}H^{32}F^3$ bicyclique R. M. = 88,77.

De même, en chauffant le *l-α-phellandrène* dans des tubes scellés (à température non déterminée) il a aussi obtenu un diterpène, un autre *diphellandrène* bouillant à 175-185° (10 mm.), avec $\alpha_D = -6°$; $d_{20} = 0,9125$; $n_D = 1,5061$; M. R. = 88,60, donc bicyclique avec trois doubles liaisons. D'après Semmler, ces diterpènes ne donnent pas de composés solides avec HCl.

Semmler (5) a obtenu également des polymères avec le *carvénène* en le chauffant avec l'acide sulfurique en solution alcoolique; outre l'*isocarvénène*, il a isolé un *dicarvénène*, Eb. = 170-173° (10 mm.); $d_{20} = 0,928$; $n_D = 1,5175$; M. R. = 88,8; $C^{20}H^{32}F^3 = 88,77$.

Ces diterpènes sont probablement voisins du *biscarvène* de Harries (6), obtenu par élimination de deux molécules d'eau du

(1) *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 2077.
(2) *Ibid.*
(3) *Ibid.*
(4) *Gazetta Ital.*, 1886, t. **16**, p. 225.
(5) *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 524; 1908, t. **41**, p. 4474.
(6) *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 1325.

dicarvéol :

```
         CH3                  CH3
          |                    |
CH═══C───CH──────CH───C═══CH
|              |          |             |
CH2───CH───CH2     CH2───CH───CH2
          |                    |
CH2═══C───CH3      CH3───C═══CH2
```

Harries en a indiqué seulement le point d'éb. 169-171° (11 mm.), qui se rapproche de celui du *dicarvénène* de Semmler.

Diterpènes dérivés des terpènes monocycliques de la série méta avec deux doubles liaisons.

Le seul diterpène de cette série a été obtenu par Perkin (1), en traitant le métamenthène-(6)-ol-(8) par le méthyl-iodure de magnésium. Comme produit secondaire, l'auteur a trouvé un diterpène qu'il a nommé *diisocarvestrène*. Eb. = 188-190° (20 mm.) : M. = 256 au lieu de 272.

Une place à part est occupée dans la série des diterpènes par les polyterpènes obtenus par décomposition pyrogénée sous pression ordinaire (Bouchardat) ou sous pression réduite (Staudinger) (0,1-0.3) à 200-250-300°, du caoutchouc naturel et de ses homologues (Kondakow). De ces produits, Staudinger (2) a isolé outre le sesquiterpène, un diterpène $C^{20}H^{32}$,Δ^{3}, Eb. = 88-91° (0,02-0,05 ; $d_{20/4}$ = 0,8895 ; n_{D20} = 1,4988. Ce carbure ressemble au diterpène acyclique obtenu de l'α-pinène par Semmler.

Les diterpènes des terpènes monocycliques avec une double liaison.

L'historique ci-dessus serait incomplet, si on n'ajoutait pas quelques notions au sujet des polyterpènes qui se forment à partir des dérivés de la série du menthane.

Cela est nécessaire pour la comparaison avec les carbures énumérés plus haut et pour démontrer qu'il y a des diterpènes issus des dérivés du menthol, qui se rapprochent des diterpènes issus des monoterpènes avec deux doubles liaisons ; enfin on aura ainsi une idée complète et juste des anciennes méthodes de polymérisation des terpènes.

Berkenhelm (3), en traitant la menthone faiblement chauffée par l'anhydride phosphorique en vue de préparer des déhydromenthènes, a obtenu un mélange de menthène $C^{10}H^{16}$, 170-173° avec du *dimenthène* $C^{20}H^{32}$, Eb. = 320-325° ; d_0 = 0,9535 ; d_{20} = 0,9414 ; M = 260-265 (calc. 272). Ce diterpène fixe Br et HCl, mais ne forme pas de composés cristallisés.

Le mécanisme de sa formation consiste probablement en la formation à partir de la menthone de dérivés de menthol-(2), par

(1) *Chem. Soc.*, 1908, t. **93**, p. 1892 ; *C. R.*, (1), 1908, p. 173.
(2) *Helv. ch. Acta*, 1922, t. 5, p. 785 ; *C. R.* (1), 1923, p. 69.
(3) *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 692.

fixation de l'acide métaphosphorique au groupement cétonique de la menthone; ces dérivés, en perdant les éléments de l'eau, fournissent le menthène; la seconde phase consiste en l'addition à ce menthène des éthers phosphoriques du menthol, formés pendant la réaction.

Cette explication est confirmée par la présence de menthène et ensuite par les synthèses indiquées de Kondakow. Il est également possible que la menthone s'énolise et qu'ensuite, en perdant de l'eau elle fournisse un hydrocarbure qui s'isomérise en un monoterpène à deux doubles liaisons transformable ultérieurement en un diterpène.

Ces recherches se rapprochent des synthèses de Kondakow (1), du menthylmenthène à partir du menthène et du chlorhydrate de menthène (voir plus loin) et de Koursanow (2), qui a obtenu synthétiquement en partant des chlorures de menthyle chauffés avec Na deux *dimenthyles*, l'un solide, fusible à 105,5-106°, Eb. = 185-186° (15 mm.) $[\alpha]_{D18} = -51°,18$ et un autre liquide Eb. = 185-186° (21 mm.) $[\alpha]_D = -28° 1'$; $d_{20/0} = 0{,}8911$; $d_{20/20} = 0{,}8925$. Comme produits de polymérisation et de condensation, Losanitch (3) a obtenu par électrosynthèse à partir du menthène, le dimenthène $C^{10}H^{18}=C^{10}H^{18}$ bouillant à 165-170° (14 mm.) sous forme d'un liquide épais, jaune et le produit de condensation $(C^{10}H^{17})^m$, dont nous parlerons plus bas.

Les polyterpènes des monoterpènes acycliques.

Nous avons vu que le *myrcène* et ses isomères, l'ocimène et l'allo-ocimène se polymérisent et donnent naissance à des dimères du myrcène, qui sont des diterpènes.

Enklaar (4), en traitant l'alloocimène suivant B. W. a trouvé qu'il ne s'hydrate pas, mais s'isomérise en ocimène et se polymérise jusque dans une proportion de 90 0/0 en un produit qui distille au-dessous de 200° (19 mm.) et constitue un mélange de diterpènes, et de triterpènes. Des diterpènes identiques aux camphorènes ou isomères ont été obtenus par Brock (5) en traitant le myrcène par H^2SO^4, mais on n'en a pas étudié les propriétés.

Il est très probable que ces monoterpènes acycliques fournissent des dimères non seulement du type du camphorène, mais encore des polymères cyclotétraenniques, cyclohexaenniques et cyclooctaenniques, voisins des caoutchoucs.

Les « colophènes ».

Les différents chercheurs depuis Deville ont identifié avec le colophène, examiné plus haut, un autre « colophène », obtenu par

(1) *Journ. prakt. Chem.* [2], 1902, t. **65**, p. 99.
(2) *Ann. Chem.*, 1901, t. **318**, p. 328; *J. Russe*, 1901, t. **33**, p. 291; *C. R.* [2], 1901, p. 346.
(3) *Loc. cit.*
(4) *Recueil P.-B.*, 1907, t. **26**, p. 157; *C. R.* [3], 1907 p. 679.
(5) *Loc. cit.*

Deville en distillant la colophane. Renard, Schwalbe, Armstrong, Tilden, Lévy, Bischoff-Nastfogel, Frankforter-Poppe et autres confondaient et identifiaient également ces colophènes en leur donnant le nom général de colophène.

Ainsi Bischoff-Nastfogel considéraient que le terpène obtenu en distillant la colophane sous pression réduite, terpène qui bout à 216-219° (30 mm.) était probablement identique aux colophènes de Deville-Riban.

Lévy qui a obtenu un hydrocarbure ($C^{19}H^{30}$) en distillant la colophane américaine dans le vide, a supposé qu'il « ist zweifellos identisch mit dem colophen » en parlant du colophène de l'essence de térébenthine.

L'identification de ces diterpènes, de différentes propriétés, composition et structure est absolument erronée. Pour le confirmer, il suffit de comparer les données concernant le colophène et les hydrocarbures, obtenus par différents savants pendant la décomposition de la colophane ainsi que des acides résineux qu'elle contient.

Les propriétés de ces « colophènes » sont données dans le tableau III. B. (Ce tableau accompagne le mémoire qui paraîtra dans le prochain numéro du *Bulletin*.)

Conclusions.

L'analyse des données relatives aux diterpènes « synthétiques » et l'examen de leurs propriétés résumées dans les tableaux (II), nous amènent aux conclusions suivantes :

1. Insuffisance et discordance des données physiques et chimiques.

Une seule chose est évidente : c'est que l'activité optique des monoterpènes employés disparaît après polymérisation. Les diterpènes de Semmler seuls présentent une exception ; mais cela peut probablement s'expliquer par leur purification incomplète.

2. Les diterpènes obtenus à partir des terpènes bicycliques (pinène, camphène, fenène, sabinène et autres) avec une double liaison et des terpènes monocycliques avec deux doubles liaisons (surtout limonène) ont des propriétés physiques presque identiques. Ainsi, pour les premiers, la densité n'est pas supérieure à 0,93-0,95 et pour les seconds elle est 0,91-0,93. La différence dépend probablement de leur hétérogénéité, ainsi que de la structure des isomères du mélange et peut-être des impuretés.

3. Les diterpènes issus des terpènes monocycliques à une double liaison (menthènes) ou des terpènes monocycliques saturés (complètement hydrogénés), comme les dimenthanes ont un poids spécifique inférieur aux premiers ; ils conservent leurs propriétés optiques.

La comparaison du soi-disant dimenthène de Berkenheim avec ces dimenthanes vrais, montre que c'est un diterpène formé par polymérisation d'un terpène monocyclique quelconque avec deux doubles liaisons.

4. Enfin, les diterpènes-colophènes et « colophènes », comme on le voit d'après les tableaux II et III, ont des propriétés nettement différentes.

TABLEAU II.

Les diterpènes « synthétiques » préparés à partir des terpènes.

Auteurs	Méthode de préparation	T. E.	Pouvoir rotatoire	Poids spécifique	Réfraction	Réfraction moléculaire
				A partir du pinène.		
Deville-Gerhard ...	Pinène + H^2SO^4	310-315°	± 0°	0,840 (9°) 0,940 (9°) 0,939 (21°)	»	»
Riban..............	Pinène + H^2SO^4, + $SbCl^3$	318-320	»	»	»	»
Berthelot...........	— à 300°	360	»	0,913 (20°)	»	»
Semmler...........	α-Pinène chauffé..................	170-180 $(10)^{\text{min}}$	— 1	0,8892 (20°)	1,5102	92,43
	β- —	170-185 (10)	— 3,5	0,8950 (20°)	1,5095	90,84
Broks..............	α-Pinène + H^2SO^4..................	170-175 (15)	»	0,938	»	»
	β- —	165-171 (12)	»	0,935	1,4832 (20)	»
Frankforter-Poppe..	Pinène + AlI^3 + I^2..................	172 (7)	± 0°	0,947 (20°)	1,52517 (20)	»
Gurwitsch-Venable.	— + la terre à foulon	315-335	»	0,94 (25°)	1,5048	»
				A partir du monoterpène de la série *para*.		
Schmidl	*Dicajeputène*, huile de cajeputique + P^2O^5........................	310-316°	»	»	»	»
C. Helle-H Sturcke.	*Dicinène*, huile de cajeputique + P^2O^5	328-335	»	»	»	»
Lafont.............	*Dicitrène* de limonène + ac. formique..........................	210-212 (40)	± 0°	0,9404 (0°)	»	»

Pickard-Keynion...	Cinéol + RMgI........................	191°(18) mm	»	»	»	»
Semmler...........	Limonène + CH^3COHO + H^2SO^4..	179–190 (10)	± 0°	0,9081 (20°)	1,50376	88,64
Brocks............	Limonène + H^2SO^4.................	167–172 (12)	»	0,939 (20°)	1,4828 (20)	»
Losanitsch........	Limonène, électrosynthèse.........	180–200 (14)	»	»	»	»
Pesci	Diphellandrène β-phellandrène.....	»	— 1	0,9525 (10°)	»	»
Semmler...........	Diphellandrène β-phellandrène (dans tubes scellés).....................	175–185 (10)	+ 9,5	0,9130 (20°)	1,50803	88,80
	l-α-Phellandrène (dans tubes scellés).	175–185 (10)	— 6	0,9125 (20°)	1,5061	88,60
	Dicarvenène (carvenène + H^2SO^4)..	170–173 (10)	»	0,928 (20°)	1,5175	88,8
Harries	Biscarvenène (du dicarvellol)	169–171°(11)	»	»	»	»
		A partir du monoterpène de la série *méta*.				
Perkin.............	Diisocarvestrène du métamenthénol + RMgI....................	188–190 (20)	»	»	»	»
		A partir du menthol et de ses dérivés.				
Berkenheim........	Menthone + P^2O^5	320-325°	»	0,9535 (0°) 0,9414 (20°)	»	»
Kursanoff..........	α-Dimenthyle.......................	t.f. 105,5–106	»	»	»	»
		t.e 185-186 (21)	— 51° 18	0,8911 (20°/0°)	»	»
	β- —	195–197 (30)	— 28	0,8925 (20°)	»	»
Losanitsch........	Dimenthène (électrosynthèse)......	165–170 (14)	»	»	»	»
		A partir de myrcène, de l'ocimène et d'alloocimène.				
Semmler...........	Myrcène + isoprène...............	175–195°(18)	± 0°	0,8990 (20°)	1,5034	»
	Dizingiberène (zingiberène + isoprène).....................	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	

Les diterpènes de Semmler obtenus à partir de l'α-pinène et par pyrogénation du caoutchouc sont très voisins les uns des autres.

5. Les diterpènes « synthétiques », contrairement aux diterpènes naturels, ne donnent en général pas de dérivés définis et caractéristiques ; en particulier, personne n'en a encore obtenu ni dérivés cristallins, ni dérivés définis. Cette cause empêche leur étude.

Il est absolument impossible de formuler d'autres conclusions fondées et sérieuses à cause de l'absence de données suffisantes. Pour en ajouter de nouvelles, il ne nous restait qu'à examiner à nouveau tous les diterpènes « synthétiques » connus et à les comparer avec quelques diterpènes de structure définie. Nos recherches dans cette direction nous permettent d'en tirer des conclusions suffisamment fondées.

N° 81. — Recherches sur la présence du nickel et du cobalt chez les animaux; par MM. Gabriel BERTRAND et M. MACHEBŒUF.

(25.5.1925.)

Il est maintenant démontré que le nickel et le cobalt existent partout dans la terre arable (1), de plus, qu'une certaine proportion de ces métaux est absorbée par les plantes et se répand dans tous leurs organes (2).

Ainsi engagés dans la matière vivante, le nickel et le cobalt ne peuvent manquer de s'introduire par l'alimentation dans le tube digestif de l'homme et des animaux ; mais pénètrent-ils plus profondément, arrivent-ils à se fixer d'une manière plus ou moins élective dans les organes, comme on l'observe pour d'autres éléments ?

En vue de répondre à ces questions, nous avons entrepris la recherche du nickel et du cobalt dans diverses parties du corps de l'homme et des animaux. Pour cela, nous avons utilisé la méthode qui avait déjà servi à l'un de nous, en collaboration avec Mokragnatz (3), pour déterminer la présence et la proportion des deux métaux dans les plantes.

Nous rappelons que, dans cette méthode, on prépare d'abord les cendres en brûlant la matière organique sous une faible épaisseur, dans un four à moufle chauffé à la plus basse température possible et en effectuant l'opération en deux temps séparés par une lixiviation à l'eau acidulée par HCl. Les cendres totales, amenées en solution chlorhydrique, sont ensuite traitées par la chaux et l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée, ce qui sépare en bloc le cuivre, le zinc, le nickel et le cobalt. De la solution des quatre

(1) Gab. BERTRAND et M. MOKRAGNATZ, *C. R.*, 1922, t. 175, p. 112 et *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 1330 et 1925, t. 37, p. 326.

(2) Gab. BERTRAND et M. MOKRAGNATZ, *C. R.*, 1922, t. 175, p 458, et *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 554.

(3) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 1539. Dans ce mémoire, p. 1546, ligne 17, *après :* 2 ou 3 gouttes d'ammoniaque, *ajouter* : au dixième.

métaux, on élimine successivement le cuivre et le zinc par l'hydrogène sulfuré en milieu chlorhydrique, puis en milieu citrique, et l'on précipite le nickel et le cobalt à l'état de sulfures, en milieu ammoniacal. Finalement, on redissout ces deux métaux dans l'acide chlorhydrique et on les sépare à l'aide de la diméthylglyoxime.

Nous nous sommes vite aperçu qu'il n'y avait dans les tissus animaux que des quantités extrêmement petites de nickel (1) et des quantités encore plus petites de cobalt. Même en opérant sur des prises d'essai d'environ 200 grammes d'organes frais, nous n'avons obtenu, en général, à l'état de combinaison définie avec la diméthylglyoxime, que des poids de nickel difficiles à déterminer avec précision à l'aide de la balance. Nous avons dû user, pour apprécier ces poids, d'un artifice consistant à redissoudre la combinaison glyoxiuique, rassemblée dans une petite capsule de porcelaine et qui est, comme on sait, d'une belle couleur rouge vif, dans un petit volume de chloroforme (un centimètre cube et même un demi-centimètre cube), laissant évaporer tranquillement à l'air libre et comparant le résidu avec ceux fournis dans des conditions semblables de précipitation, d'extraction et d'évaporation, par des quantités connues de nickel. Nous sommes arrivés de cette manière à apprécier jusqu'à la quantité absolue de 1/500 de milligramme de métal.

En travaillant avec des réactifs purifiés par nous avec grand soin et ne donnant pas la moindre trace de résidu rouge avec la diméthylglyoxime, nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous (pages 936-937).

On voit par ces résultats que, en dehors des tissus musculaires lisse et strié et du tissu adipeux, nous avons trouvé le nickel dans toutes les parties de l'organisme que nous avons examinées.

Chez l'homme et chez les animaux supérieurs, le foie s'est présenté comme un organe relativement riche, sinon le plus riche, en nickel.

Les tissus kératiniques, d'un autre côté, renferment aussi beaucoup de métal.

Ces premières constatations sont analogues à celles qui ont déjà été faites au sujet des autres métaux lourds : fer, manganèse, zinc, cuivre, trouvés en petites proportions dans la matière vivante.

La même analogie existe aussi en ce qui concerne la localisation exclusive, ou presque exclusive, du métal dans le jaune de l'œuf chez l'oiseau.

Un seul organe, dans la liste de ceux que nous avons analysés, a révélé une teneur en nickel inattendue : c'est le pancréas du taureau, dans lequel le poids de métal a été trouvé du même ordre de grandeur que dans le foie.

(1) D'après W. J. VERNADSKY (*C. R.*, 1922, t. 175, p. 382), M[lle] I. D. Starynkewitch aurait trouvé des traces de nickel « dans les cendres d'une souris domestique ». Etant donnée la faible teneur de cet animal en nickel, c'est un résultat difficile à obtenir. En fait, nous avons essayé deux fois l'expérience, sans pouvoir mettre en évidence la moindre trace de métal. Par contre, nous avons reconnu la présence du nickel dans l'acide chlorhydrique *dit* pur du commerce que nous avons examiné.

Organes examinés	Poids frais	Ni en millièmes de milligr. par kilog d'org. frais	Ni en millièmes de milligr. par kilog d'org. secs	Ni en millièmes de milligr. par kilog de cendres
Mammifères :				
Homme : Foie (homme 17 ans) (1)......	200 gr.	90	330	4830
Pancréas (homme 17 ans) (1).	83	41	230	3180
Rate (homme 50 ans) (2)......	107	40	220	3540
Peau (j. fille 14 ans) (3)......	100	25	60	2690
Cerveau (j. fille 14 ans) (3)...	200	22	110	1060
Estomac (homme 17 ans) (1)..	188	Présence incertaine		
Utérus (j. fille 14 ans) (3).....	61,6	< 2	»	»
Muscle (homme 17 ans) (1)...	200	< 2	»	»
Graisse (j. fille 14 ans) (3)....	200	< 2	»	»
Rein (femme 28 ans) (4)......	200	25	150	2200
Rein (homme 50 ans) (2).....	200	15	69	1580
Taureau : Foie.........................	200	125	360	7720
Pancréas.....................	110	135	410	»
Testicule.....................	252	32	220	»
Cerveau.......................	200	33	150	1520
Muscle........................	200	< 2	»	
Rein............................	300	10	47	850
Sang..........................	1000	11	57	2200
Corne.........................	200	50	59	»
Vache : Lait............................	1000	4	40	550
Veau : Foie............................	200	125	510	8740
Thymus.......................	160	13	57	520
Rein............................	142	10	37	470
Muscle........................	200	< 2	»	»
Souris grise : 13 individus entiers (sauf tubes digestifs)............	169,5	25	84	350
Oiseaux :				
Dindon : Foie...........................	200	15	53	1020
Muscle.........................	200	< 2	»	
Plumes.........................	200	300	330	10700

(1) Mort d'accident.
(2) Mort d'hémorragie méningée.
(3) Morte d'intoxication oxycarbonée.
(4) Assassinée à coups de revolver.

Organes examinés	Poids frais	Ni en millièmes de milligr. par kilog d'org. frais	d'org. secs	de cendres
Poule : Œuf, blanc	200 gr.	< 2	»	»
— , jaune	200	20	40	980
Poissons :				
Merlan : Entier (sauf tube digestif)	355	14	68	500
Eperlan : 26 individus (sauf tubes digestifs)	200	15	65	500
Insectes :				
Ver à soie : 170 individus à l'état de chrysalides	200	Présence incertaine		
Crustacés :				
Langoustine : 16 individus entiers (sauf les carapaces)	200	100	435	»
Mollusques :				
Moule : 41 individus (sans les valves)	220	455	2350	22100
Gryphée : 24 individus (—)	188	223	1740	»
Tuniciers :				
Vioulet : 30 individus (sans les manteaux)	223	170	825	5720

Enfin, la richesse relative des mollusques marins en nickel va de pair avec celle qui a été déjà observée pour les autres métaux lourds.

Quant au cobalt, c'est seulement jusqu'ici par la réaction colorée qu'il donne avec la diméthylglyoxime et que montre l'eau-mère séparée du nickel, que nous avons pu en constater la présence.

Nous allons essayer d'en évaluer les proportions.

N° 82. — Attaque de quelques phosphates par le carbonate de soude; par A. COLANI.

(25.5.1925.)

En analyse qualitative, quand le précipité fourni par $NH^4Cl + NH^3$ contient de l'acide phosphorique, on sait qu'il peut renfermer, outre Fe^{III}, Cr et Al, des phosphates tribasiques de Mn, Ba, Ca, Sr, Mg et

qu'il peut même n'être constitué que par l'un ou plusieurs de ces phosphates. On trouve encore parfois dans ce précipité des phosphates de Ni, Co, Zn, surtout si l'on a opéré en présence de quantités insuffisantes de $NH^4Cl + NH^3$. On recommande quelquefois, surtout dans les laboratoires d'enseignement, d'éliminer de ce précipité l'acide phosphorique en le faisant bouillir avec du CO^3Na^2 : P^2O^5 forme avec CO^3Na^2 du phosphate de sodium, tandis que les métaux se transforment en carbonates ou en oxydes ; ceux-ci après filtration et lavage sont redissous dans un acide et, sur cette dissolution, on continue l'analyse en ajoutant $NH^4Cl + NH^3$; le nouveau précipité ainsi obtenu ne contiendrait plus que de faibles quantités de P^2O^5 (1).

J'ai recherché si cette méthode est suffisamment exacte en étudiant l'action de CO^3Na^2 sur les phosphates tribasiques de ces différents métaux. Comme ces phosphates sont un peu difficiles à obtenir à l'état pur, j'ai opéré sur les précipités du genre de ceux auxquels on peut avoir à faire en analyse, pouvant contenir un excès de base et préparés de la manière suivante : à une solution renfermant à l'état de phosphate disodique une quantité déterminée de P^2O^5 (0gr,125), j'ai ajouté une quantité de sel métallique égale à 4/3 de la quantité nécessaire pour former le phosphate tribasique ; redissolvant dans quelques gouttes d'acide le précipité qui a pu se former, j'ai précipité par $NH^4Cl + NH^3$. J'ai admis que j'avais ainsi, après filtration et lavage, un précipité contenant tout l'acide phosphorique introduit, en présence d'un excès possible d'oxyde. Ce précipité était introduit avec le filtre dans un ballon à large col ; on ajoutait assez d'eau pour faire 100 gr., puis une quantité pesée (5 gr. ou 15 gr.) de CO^3Na^2 sec. On faisait alors bouillir une demi-heure au réfrigérant ascendant, filtrait à chaud, lavait, puis dosait par les méthodes connues P^2O^5 restant dans le précipité. Il est à noter que les liqueurs sodiques filtrées renfermaient souvent des quantités plus ou moins fortes de base, dont il n'a pas été tenu compte ; cette dissolution a été assez considérable avec Al pour qu'on n'ait pu faire sur ce corps aucune mesure. Le tableau I donne les résultats obtenus :

(Poids de P^2O^5 contenu dans les précipités avant traitement par CO^3Na^2 : 0gr,125).

L'inspection de ce tableau montre que les phosphates de Mn et de Ca sont à peine attaqués par le CO^3Na^2, pour le Cr, le Sr et le Mg, le traitement au CO^3Na^2 leur enlève à peu près la moitié de P^2O^5, il n'y a que les phosphates de Fe et de Ba qui soient convenablement attaqués. On peut conclure de ces chiffres que la méthode d'élimination de P^2O^5 par CO^3Na^2 à l'ébullition n'est qu'une grossière approximation, commode et expéditive, mais qui doit être entièrement rejetée pour des analyses un tant soit peu soignées.

Il est du reste facile de montrer que, pour les métaux considérés, l'on ne peut arriver à éliminer par ce traitement tout le P^2O^5 d'un

(1) On peut même faire cette séparation sur la substance primitive La méthode ainsi comprise rend de très grands services pour des cas extrêmement simples, comme ceux du programme du P. C. N.

TABLEAU I.

Métal	Quantités de P^2O^5 en grammes restant dans le précipité après traitement par :	
	5 gr. CO^3Na^2	15 gr. CO^3Na^2
Fe‴	0,007	0,005
Cr	0,059	0,058
Mn	0,106	0,091
Ba	0,036	0,004
Ca	0,119	0,118
Sr	0,085	0,017
Mg	0,073	0,055

phosphate. En effet le phosphate de sodium formé peut réagir sur le carbonate ou l'oxyde, même en présence de CO^3Na^2, pour donner un phosphate métallique. Pour le démontrer, j'ai fait deux séries d'essais : dans l'une, je faisais une solution dans 75 cc. d'eau de 4/3 de la quantité de sel métallique nécessaire pour former le phosphate tribasique ; j'y ajoutais 25 cc. de solution titrée de phosphate disodique contenant 0gr,125 de P^2O^5, puis 5 gr. (colonne I) ou 15 gr. (colonne II) de CO^3Na^2 sec, ce qui revenait à faire réagir CO^3Na^2 sur le phosphate, probablement ici dimétallique. Dans l'autre série d'essais, j'opérais avec des quantités identiques de matière, mais j'ajoutais d'abord le CO^3Na^2 à la solution de sel métallique (5 gr. de CO^3Na^2, colonne III, — 15 gr. colonne IV) de façon à former le carbonate ou l'oxyde, puis j'introduisais le phosphate de soude ; ce qui revenait à faire réagir le phosphate de soude sur le carbonate ou l'oxyde. Je faisais ensuite bouillir une demi-heure au réfrigérant ascendant et je continuais absolument comme dans la première partie de cette note. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II ; j'y ai fait figurer les phosphates de Ni, Co, Zn, qui n'avaient pu trouver leur place dans le premier tableau à cause de leur solubilité dans $NH^4Cl + NH^3$.

Ce tableau montre qu'en faisant réagir à l'ébullition du CO^3Na^2 sur un phosphate d'un des métaux considérés ou du phosphate de sodium en présence de CO^3Na^2 sur le carbonate (ou l'oxyde, si le carbonate n'est pas stable) du même métal, on tend vers un composé limite, contenant encore des quantités, parfois notables, de P^2O^5 et cela quelle que soit la quantité de CO^3Na^2 employée. Il est possible que ce phénomène soit dû à la formation de phosphates doubles sodiques ou à celle de combinaison phosphate-carbonate alcalino-terreux (1).

(1) ROSE, Traité complet de chimie analytique, 1859, t. 1, p. 546.

TABLEAU II.

Métal	Quantités de P^2O^5 en grammes restant dans le précipité après traitement par :			
	I 5 gr. CO^3Na^2	II 15 gr. CO^3Na^2	III 5 gr. CO^3Na^2	IV 15 gr. CO^3Na^2
Fe‴	0,024	0,016	0,022	0,012
Cr.......	0,022	0,012	0,011	0,008
Mn......	0,074	0,050	0,052	0,047
Ni.......	0,013	0,011	0,011	0,008
Co......	0,055	0,047	0,043	0,039
Zu......	0,070	0,012	0,026	0,002
Ba......	0,005	0,002	0,001	0,0005
Ca......	0,107	0,100	0,102	0.093
Sr.......	0,003	0,001	0,001	0,0006
Mg	0,101	0,098	0,099	0,078

Les chiffres des deux tableaux n'ont rien d'absolu. En répétant plusieurs fois les essais dans les mêmes conditions, on obtient des nombres toujours comparables, mais pouvant varier de quelques unités du second chiffre significatif.

Les chiffres des colonnes I et II du second tableau ne correspondent qu'approximativement à ceux du premier tableau. Ceci n'a rien d'étonnant, car on n'opère certainement pas sur les mêmes corps dans les deux cas, en particulier pour Mg. En outre des différences de polymérisation, dues à des différences de traitement, interviennent très probablement pour Fe et Cr.

On recommande quelquefois d'ajouter un peu de NaOH au CO^3Na^2 pour attaquer plus rapidement et plus complètement les phosphates. Des essais préliminaires effectués dans ce sens avec le phosphate de calcium m'ayant donné des résultats identiques à ceux obtenus sans NaOH, je n'ai pas poursuivi mes expériences dans cette direction.

———————

LA RÈGLE DES PHASES

Conférence faite le 2 avril 1925 devant la Section de Montpellier de la Société chimique de France.

Par M. L. GAY.

La notion de phase. — Rappelons qu'un système est dit homogène ou, encore, constitué par une seule phase, lorsque ses propriétés (composition, densité, indice de réfraction, etc.) sont identiques en chacun de ses points.

Sinon, on dit que le système est hétérogène ou, encore, qu'il est constitué par plusieurs phases.

Si alors, deux échantillons de ce système, prélevés en deux endroits différents, ont des propriétés identiques, on dit que ces deux échantillons appartiennent à la même phase.

Ces notions d'homogénéité et d'hétérogénéité et, par suite, de phase, sont courantes; ce sont des notions *élémentaires* et c'est là leur plus grave défaut, elles sont *trop élémentaires, trop* SIMPLISTES.

En effet, la notion d'homogénéité ou de phase, telle que nous venons de la définir est TOUTE RELATIVE.

Par exemple, le lait, le sang sont des liquides qui paraissent homogènes quand on les examine à l'œil nu ou encore quand on étudie les divers échantillons prélevés sur un même lait ou un même sang soit au colorimètre, soit au densimètre, soit au viscosimètre.

Au contraire, ils sont nettement hétérogènes quand on les examine au microscope (1) et l'on en peut séparer les éléments constitutifs par centrifugation, par exemple.

Les solutions colloïdales paraissent homogènes même quand on les soumet à l'examen microscopique ordinaire, les éléments constitutifs n'ent sont pas séparés par la filtration ordinaire. Elles apparaissent hétérogènes quand on les examine à l'ultra-microscope et leurs éléments constitutifs peuvent en être séparés par l'ultra-filtre (2).

Une solution de chlorure de sodium apparaît toujours homogène quel que soit le procédé d'investigation que nous employions, mais nous pouvons supposer que la découverte de moyens d'investigation plus puissants que ceux que nous possédons nous permettrait d'y pouvoir distinguer ce qui est l'eau et ce qui est le sel.

C'est ce qui s'est produit en ce qui concerne les sels cristal-

(1) Leurs différentes parties n'ont donc pas même indice de réfraction ou bien les mêmes propriétés de réflexion de la lumière.

(2) Membrane de collodion obtenue à partir d'un collodion liquide contenant une certaine ro ortion d'eau, ar exem le.

lisés : un cristal de chlorure de sodium, par exemple, nous apparaissait homogène, quel que soit le procédé d'investigation employé, jusqu'au jour où la méthode de Bragg nous a permis, grâce aux rayons X, d'y distinguer les *atomes* de sodium des *atomes* de chlore.

D'ailleurs, ce que nous admettons dans les hypothèses moléculaire et atomique est que la molécule d'un corps pour elle-même, n'est pas homogène, mais constituée par la réunion d'atomes différents.

Il en résulte que *nous n'avons pas le droit de dire qu'un système ou une portion donnée d'un système est homogène au sens* ABSOLU *du mot, nous pouvons seulement dire qu'un système ou une de ses portions est homogène* VIS-A-VIS DE TEL PROCÉDÉ D'INVESTIGATION BIEN SPÉCIFIÉ.

Par exemple, le lait est un liquide homogène vis-à-vis du procédé d'investigation que constitue le viscosimètre ; il est hétérogène vis-à-vis du procédé d'investigation que constitue le microscope.

De même, un cristal de chlorure de sodium est homogène vis-à-vis des divers procédés d'investigation connus, à l'exception, toutefois, de celui que constitue la méthode de Bragg ; vis-à-vis de ce dernier procédé d'investigation, un tel cristal est hétérogène.

Quant à une solution de chlorure de sodium, nous pouvons seulement dire qu'elle est homogène vis-à-vis de tous les procédés d'investigation ACTUELLEMENT connus.

Si donc nous conservons, comme notion de phase, celle qui découle de la notion d'homogénéité, telle que nous l'avons définie au début de cette conférence, LA RÈGLE DES PHASES PERD TOUTE BASE SOLIDE.

Cette règle, en effet, relie les *conditions d'*ÉQUILIBRE d'un système *au* NOMBRE *de ses phases.*

Or ce NOMBRE *dépend, comme nous venons de le voir, du procédé d'investigation employé, alors que les conditions d'*ÉQUILIBRE *du système considéré n'en dépendent évidemment pas* (1).

Une question se pose donc immédiatement : *quelle pourra être la ligne de* DÉMARCATION *entre les procédés d'investigation conduisant à une application* CORRECTE *de la Règle des Phases et ceux conduisant à une application* ERRONÉE *de cette règle ?*

Observons, tout de suite, que, puisque la Règle des Phases relie les *conditions* d'ÉQUILIBRE d'un système au nombre de ses phases, nous sommes, nécessairement, conduits à définir la notion de phase en partant de *considérations d'*ÉQUILIBRE.

Equilibre osmotique entre deux systèmes. — Rappelons que Pfeiffer a montré le premier l'existence de parois semi-perméables : ainsi les parois de $Fe^2(CN)^6Cu^2$, $Fe^2(CN)^6Ni^2$, $Fe(OH)^3$, les membranes naturelles, enveloppes des cellules des êtres vivants, sont perméables à l'eau, imperméables au sucre et au glucose.

Les membranes de caoutchouc sont perméables aux hydrocarbures, à l'aniline, à la pyridine, elles sont imperméables à l'eau, à l'alcool méthylique : on a pu, avec des solutions d'eau ou d'alcool méthylique dans la pyridine, séparées, par une membrane de caout-

(1) Ou tout au moins, n'en dépendent pas de la même façon.

chouc, d'avec la pyridine pure, répéter les expériences classiques de Pfeiffer.

L'expérience représentée schématiquement par la figure 1 réalise le cas d'une paroi semi-perméable, perméable à l'ammoniac, imperméable à l'air ; le gaz ammoniac contenu dans l'atmosphère entourant le flacon se dissout dans l'eau imprégnant la toile; cette eau émet, à son tour du gaz ammoniac dans l'intérieur du flacon créant dans celui-ci, une surpression qui refoule le liquide (de la benzine, par exemple) du tube manométrique.

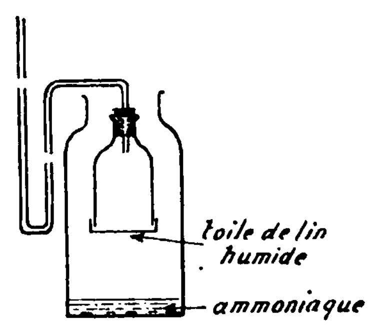


Fig. 1.

Rien ne nous empêche donc d'imaginer telle membrane semi-perméable que nous voudrons qui, baignée sur chacune de ses faces, par deux systèmes QUELCONQUES, *sera* ARBITRAIREMENT *perméable*, UNIQUEMENT, *à tel constituant que nous désirerons, commun à ces deux systèmes, et imperméable à tous les autres constituants.*

Nous appliquerons à cette membrane les mêmes règles classiques d'équilique osmotique *que la théorie permet de prévoir et* QUE L'EXPÉRIENCE VÉRIFIE AVEC LES PAROIS SEMI-PERMÉABLES PRATIQUEMENT RÉALISÉES.

Nous ferons ainsi une *expérience* SUR LE PAPIER parfaitement licite, *à condition toutefois que cette expérience* IMAGINÉE *ne soit pas en contradiction avec les règles classiques précédentes* ET QUE LES CONCLUSIONS QUE NOUS EN DÉDUIRONS SOIENT VÉRIFIABLES PAR L'EXPÉRIENCE.

1re règle d'équilibre osmotique : *Si deux systèmes*, HOMOGÈNES OU NON, *séparés par une paroi semi-perméable, perméable à un seul de leurs constituants communs, sont en équilibre osmotique, par rapport à ce constituant, cet équilibre persiste quand on substitue à la paroi considérée une autre paroi semi-perméable, perméable, elle aussi, au seul même constituant.*

Le dispositif schématique de la figure 2 permet d'établir cette règle: des cloisons de natures différentes aa', bb', cc' (1), mais toutes perméables, uniquement, au même constituant, partagent un récipient en forme d'U en divers compartiments 1, 2, 2', 3, 3', contenant respectivement : le système 1 à la pression P_1, deux échantillons *identiques* du système 2 mais pouvant toutefois différer par

(1) Les deux cloisons cc' sont de même nature.

leurs pressions P_2 et P'_2, le constituant pur pouvant osmoser aux

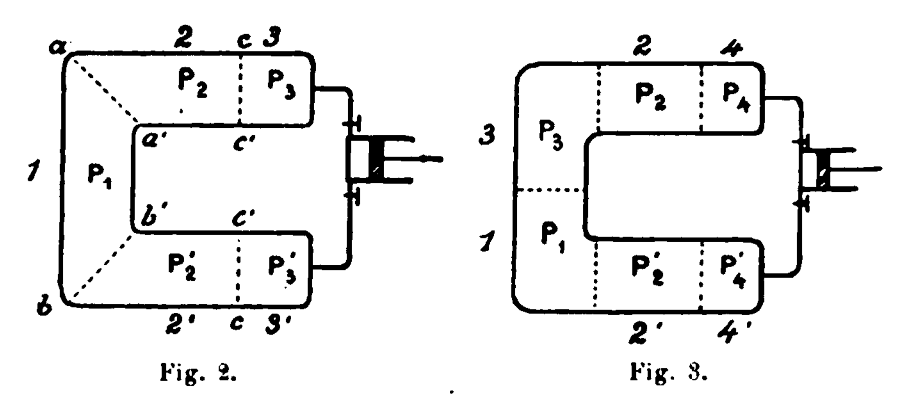


Fig. 2.

Fig. 3.

pressions P_3 et P'_3. Les compartiments 3 et 3' peuvent communiquer par l'intermédiaire d'un corps de pompe.

D'après le principe de Carnot-Clausius, si l'équilibre osmotique est établi dans tout le système, on a, nécessairement :

$$P_3 = P'_3 \quad (1)$$

Il en résulte, les deux parois cc' étant de même nature et les deux échantillons du système 2 identiques, que les pressions P_2 et P'_2 d'équilibre osmotique entre ces échantillons et le constituant pur sont égales entre elles.

Par suite, deux échantillons identiques d'un même système, 2, en équilibre osmotique avec un même système, 1, à travers deux parois de natures différentes, aa' et bb', perméables uniquement au même constituant, ont nécessairement la même pression, P_2.

2e règle d'équilibre osmotique : *Si deux systèmes sont en équilibre osmotique* PAR RAPPORT A UN MÊME CONSTITUANT, *avec un troisième système, ces deux systèmes sont en équilibre osmotique entre eux,* PAR RAPPORT A CE MÊME CONSTITUANT.

Cette règle peut être établie, par un raisonnement analogue au précédent, grâce au dispositif schématique de la figure 3; où 2 et 2' sont deux échantillons *identiques* du système 2; les compartiments 4 et 4' contiennent le constituant pour pouvant, seul, osmoser à travers les parois semi-perméables.

De ces deux règles, découlent les conséquences suivantes :

A. — *Les conditions d'équilibre osmotique entre deux systèmes, par rapport à un constituant commun déterminé, sont indépendantes de la nature de la paroi semi-perméable à travers laquelle ce constituant peut osmoser.*

Autrement dit, *la fonction qui relie les grandeurs caractéristiques des états des deux systèmes considérés dépend de la nature du constituant par rapport auquel l'équilibre osmotique est réalisé entre ces deux systèmes et nullement de la nature de la paroi semi-perméable considérée.*

(1) Sinon le corps de pompe pourrait produire un travail, l'ensemble du système étant réversible et la température uniforme.

B. — *Lorsqu'un ensemble de systèmes est en équilibre osmotique mutuel par rapport à un même constituant commun, il suffit d'écrire qu'*UN *de ces systèmes est en équilibre osmotique avec* CHACUN DES AUTRES *systèmes pour que toutes les conditions d'équilibre osmotique mutuel de* TOUS *les systèmes soient entièrement déterminées.*

Autrement dit, *le nombre des relations algébriques qui déterminent ces conditions d'équilibre est égal au nombre des systèmes considérés diminué d'une unité.*

Il nous reste à considérer quelles sont les grandeurs caractéristiques des états des deux systèmes, en équilibre osmotique par rapport à un constituant commun, qui interviennent dans la fonction expression des conditions de cet équilibre.

Tout d'abord, il nous faut distinguer entre les systèmes OSMOTIQUEMENT *homogènes* et ceux OSMOTIQUEMENT *hétérogènes*, liant ainsi comme nous le disions antérieurement, la notion de phase à des considérations d'équilibre.

Définition osmotique de l'homogénéité et de l'hétérogénéité. — Considérons un système *nettement* hétérogène tel qu'une solution aqueuse de chlorure et de nitrate de sodium en équilibre avec un excès de chlorure de sodium solide.

Supposons ce système en équilibre osmotique, à travers une paroi

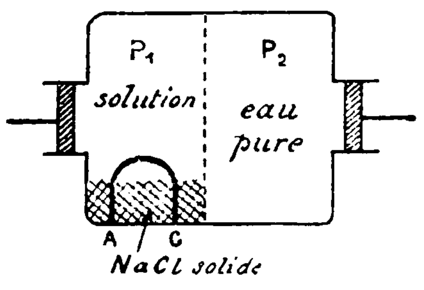


Fig. 4.

semi-perméable, perméable uniquement à l'eau, avec un second système : de l'eau pure, par exemple (*fig.* 4).

Chacun des deux compartiments du récipient est muni d'un piston permettant d'établir à l'intérieur de chacun des deux systèmes, les pressions respectives, P_1 et P_2, d'équilibre osmotique par rapport à l'eau.

Puisque les diverses parties du système solution-chlorure de sodium solide sont en équilibre mutuel, rien ne sera changé aux pressions d'équilibre osmotique P_1 et P_2, si l'on isole (1) une partie quelconque de ce système.

Alors, la composition *globale* de la partie non isolée du système aura varié *dans une direction bien déterminée* : celle qui correspond à une extraction ou une introduction, dans le système, du constituant chlorure de sodium (2).

(1) Par la cloison imperméable courbe A C, par exemple.

(2) Si le sel solide était hydraté, cette direction serait celle qui correspondrait à une extraction ou une introduction des deux constituants sel et eau dans les mêmes proportions que dans le solide.

D'autre part, ce que nous avons dit des pressions d'équilibre osmotique P_1 et P_2, à travers une paroi uniquement perméable à l'eau, peut s'appliquer tout aussi bien aux pressions d'équilibre osmotique, avec un autre système *quelconque*, à travers une paroi perméable uniquement soit au chlorure de sodium, soit au nitrate de sodium.

En résumé, nous avons ici un système *nettement* hétérogène composé de *deux* phases (1), et nous avons montré qu'il est possible de faire varier dans *une* direction déterminée la composition *globale* de ce système sans changer les pressions d'équilibre osmotique de ce système avec un autre système *quelconque* par rapport à l'un *quelconque* de ses constituants.

Si maintenant, le système considéré était une solution aqueuse de chlorure, de nitrate et de sulfate de sodium en équilibre avec un excès des deux premiers sels à l'état solide, un raisonnement analogue au précédent montrerait que ce système, composé de *trois* phases est tel qu'il est possible de faire varier sa composition *globale* selon *deux* directions sans changer ses pressions d'équilibre osmotique, avec un autre système *quelconque* par rapport à l'un *quelconque* de ses constituants.

Est-ce à dire que nous pouvons énoncer cette règle qu'*un système* OSMOTIQUEMENT *hétérogène est celui dont on peut faire varier*, AU MOINS DANS UNE DIRECTION, *la composition globale sans changer ses diverses pressions d'équilibre osmotique, par rapport à ses divers constituants avec divers autres systèmes, d'ailleurs quelconques?*

Et pouvons-nous compléter cette première règle en disant qu'AU POINT DE VUE OSMOTIQUE *le nombre des phases de ce système est égal* AU NOMBRE PLUS UN DES DIRECTIONS *selon lesquelles il est possible de faire varier sa composition* GLOBALE *sans changer ses diverses pressions d'équilibre osmotique?*

Les règles précédentes seraient acceptables si nous ne savions pas qu'il est possible que deux ou plusieurs phases différentes d'un même système présentent la même composition :

Systèmes glace-eau, glace-eau-vapeur d'eau, glace-vapeur d'eau-solution aqueuse, mélange liquide à son point maximum ou minimum d'ébullition en présence de sa vapeur saturante, etc.

Alors *le nombre* PLUS UN *des directions selon lesquelles il est possible de faire varier la composition* GLOBALE *de système sans changer ses diverses pressions d'équilibre osmotique n'est plus égal au nombre* TOTAL *des phases de ce système*, MAIS, SEULEMENT, AU NOMBRE DE CES PHASES DONT LES COMPOSITIONS SONT DIFFÉRENTES.

Mais alors, d'autre part, il nous sera toujours possible de scinder le système en deux portions ayant même composition globale, mais dont les deux densités *moyennes* seront différentes (2).

(1) En prenant pour le moment, pour définition de cette notion, celle qui découle de la notion d'homogénéité telle que nous l'avons définie au début de cette conférence.

(2) Il suffit que, dans ces deux portions, les proportions relatives des diverses phases soient les mêmes, si ce n'est en ce qui concerne les phases de même composition dont seules doivent être les mêmes, dans les deux portions du système, les sommes des proportions relatives.

Par suite, *il nous sera toujours possible, dans le cas d'un tel système, de faire varier son volume en maintenant constantes sa pression et sa température* (1).

Remarquons bien que nous ne parlons plus des pressions d'équilibre osmotique mais simplement, de la pression exercée sur le système considéré pris isolément. D'ailleurs, on pourrait également faire varier le volume de ce système sans changer ses diverses pressions d'équilibre osmotique.

Nous voyons donc qu'au point de vue de son application à la Règle des Phases, nous sommes conduits à définir l'homogénéité de la façon suivante :

Un système est dit HOMOGÈNE *ou encore constitué par* UNE SEULE PHASE *quand*, A LA PRÉCISION PRÈS DE NOS DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES, *il est impossible, à température constante, soit de faire varier son volume sans faire varier sa pression, soit de faire varier*, DE QUELQUE FAÇON QUE CE SOIT, *sa composition* GLOBALE *sans faire varier*, AU MOINS L'UNE *de ses pressions d'équilibre osmotique* (*par rapport à ses divers constituants*) *avec un autre système d'ailleurs quelconque.*

Un système est dit HÉTÉROGÈNE *ou encore constitué par* PLUSIEURS PHASES *quand*, A LA PRÉCISION PRÈS DE NOS DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES, *il est possible, à température constante, soit de faire varier son volume sans faire varier sa pression, soit de faire varier*, AU MOINS DANS UNE DIRECTION, *sa composition* GLOBALE *sans faire varier* AUCUNE *de ses pressions d'équilibre osmotique, par rapport à ses divers constituants, avec un autre système d'ailleurs quelconque.*

Un système contient autant de phases qu'il contient de portions de natures différentes dont nous sommes capables, à la précision près de nos déterminations expérimentales, de déceler la variation à température constante, soit de la pression avec le volume, soit de l'une au moins de ses diverses pressions d'équilibre osmotique avec la composition *globale* et cela quelle que soit cette variation de la composition.

Nous voyons que *nos nouvelles définitions de l'homogénéité et de l'hétérogénéité sont ici, encore, toutes* RELATIVES.

Elles dépendent encore du degré de précision dont sont susceptibles nos méthodes de mesure. Mais alors que précédemment un système qui paraissait homogène vis-à-vis d'un procédé d'investigation pouvait devenir hétérogène vis-à-vis d'un procédé plus puissant, si bien qu'on pouvait prévoir qu'aucun système ne serait homogène si nos procédés d'investigation devenaient suffisamment puissants, ici, au contraire, un système paraissant hétérogène au degré de précision de la méthode de mesure utilisée pourra devenir homogène avec une méthode de mesure d'une plus grande précision.

(1) La réciproque de cette proposition n'est pas toujours vraie. Il peut être possible de faire varier le volume d'un système en maintenant constantes sa pression et sa température, alors même qu'aucune des phases de ce système n'a même composition; il suffit que certaines de ces phases aient des compositions telles qu'un groupe d'entre elles soit transformable, de façon intégrale, en un groupe des autres.

Ainsi un liquide tel que le lait (ou une émulsion quelconque) ou le sang, qui se montre *hétérogène* quand on l'examine au microscope, est également *hétérogène* au point de vue de la Règle des Phases : nous pouvons en extraire une partie de son beurre ou bien une partie de ses globules rouges ou blancs sans changer ses conditions d'équilibre osmotique, avec l'eau pure, par exemple, à travers une membrane semi-perméable perméable à l'eau.

Mais rien ne nous dit que si nos procédés de détermination des pressions osmotiques (1) devenaient assez précis, nous ne serions pas conduits à considérer ces liquides comme des systèmes *homogènes*.

Une solution colloïdale paraît *homogène* quand on l'examine au microscope ordinaire; elle est *hétérogène* au point de vue de la Règle des Phases, si l'on étudie ses conditions d'équilibre osmotique, avec l'eau pure par exemple, au moyen d'une méthode de mesure insuffisamment précise: alors sa pression osmotique est, aux erreurs d'expériences près, indépendante de sa teneur en colloïde.

Cette même solution devient *hétérogène* quand on l'examine à l'ultra-microscope ; elle devient *homogène,* au point de vue de la Règle des Phases, si l'on étudie ses conditions d'équilibre osmotique avec l'eau pure, en employant une méthode de mesure suffisamment précise ; on a pu déterminer des variations extrêmement faibles il est vrai de la pression osmotique de ces solutions avec leurs teneurs en colloïde.

Enfin un cristal de chlorure de sodium qui est *homogène* vis-à-vis de tous les procédés d'investigation autres que la méthode de Bragg, tandis qu'il est *hétérogène* vis-à-vis de ce procédé d'investigation, doit *toujours* être considéré comme *homogène* au point de vue de la Règle des Phases ; si nous en extrayons une partie, même à peine appréciable, de son sodium par exemple, une quantité équivalente de son chlore est mise en liberté et la pression d'équilibre de ce système, avec le chlore pur, de nulle qu'elle était devient appréciable.

Ces définitions que nous devons de donner, de l'homogénéité et de l'hétérogénéité, examinées du point de vue de la Règle des Phases, quoique toutes *relatives*, comme nous venons de le montrer, n'en sont pas moins applicables à cette règle, de façon licite. En effet, cette *relativité* dépend, uniquement, de la précision des méthodes de mesure que nous sommes à même d'employer dans l'application pratique de cette règle.

Notions de constituants indépendants : On nomme CONSTITUANTS INDÉPENDANTS *d'un système l'*ENSEMBLE *des substances contenues dans ce système qui remplissent les conditions suivantes :*

1° *Elles sont capables de donner*, PAR SIMPLE MÉLANGE DANS LES CONDITIONS DE L'EXPÉRIENCE CONSIDÉRÉE, SUCCESSIVEMENT, CHACUNE *des phases du système.*

2° *Les proportions de* CERTAINES *de ces substances, dans* CHACUNE

(1) Ou toute méthode cryoscopique, ébullioscopique, etc., dérivée de la pression osmotique.

des phases du système ne sont pas, nécessairement, reliées entre elles par une UNIQUE *relation,* LA MEME POUR TOUTES LES PHASES.

3e AUCUNE *de ces substances ne peut être obtenue,* ISOLÉMENT, PAR SIMPLE MÉLANGE DANS LES CONDITIONS DE L'EXPÉRIENCE *des autres constituants indépendants.*

Remarquons bien que le mot mélange doit être pris dans son sens le plus général, *du point de vue mathématique.*

Introduire une substance dans un système c'est lui *ajouter* une quantité *positive* de cette substance: extraire une substance d'un système c'est lui *ajouter* une quantité *négative* de cette substance.

On peut donc mélanger des quantités *positives* de certains constituants à des quantités *négatives* d'autres constituants.

I. — Etudions, par exemple, la dissociation du carbonate de chaux :

$$\underset{\text{Solide}}{CO^3Ca} \rightleftarrows \underset{\text{Gazeux}}{CO^2} + \underset{\text{Solide}}{CaO}$$

Le système est composé de trois phases : une gazeuse, le gaz carbonique, deux solides, le carbonate et la chaux.

A. — Nous voyons, tout d'abord, que le carbonate de chaux ne peut constituer, *à lui seul*, l'ensemble des constituants *indépendants* du système.

En effet, il est impossible avec ce *seul* constituant d'obtenir, SUCCESSIVEMENT, *chacune* des trois phases du système : Si l'on décompose du carbonate de chaux on obtient, SIMULTANÉMENT (1), les deux phases gazeuse et chaux solide.

B. — Au contraire, l'anhydride carbonique et la chaux forment un ensemble de constituants *indépendants* du système. En effet, 1° il est possible, avec ces deux constituants d'obtenir SUCCESSIVEMENT *chacune* des trois phases du système.

La phase gazeuse, par mélange du constituant anhydride carbonique avec une quantité nulle du constituant chaux.

La phase chaux solide, par mélange du constituant chaux avec une quantité nulle du constituant anhydride carbonique.

La phase carbonate solide, par mélange, en quantité équimoléculaires, des deux constituants;

2° Il est impossible d'obtenir le constituant anhydride carbonique à partir du constituant chaux et réciproquement.

D'ailleurs nous eussions pu, tout aussi bien, prendre comme constituants *indépendants* l'anhydride carbonique et le carbonate de chaux.

En effet, 1° il est possible d'obtenir, SUCCESSIVEMENT *chacune* des trois phases, avec ces deux constituants.

La phase gazeuse, par mélange du constituant anhydride carbonique avec une quantité nulle du constituant carbonate.

La phase carbonate solide, par mélange du constituant carbonate avec une quantité nulle de constituant anhydride carbonique.

(1) Et non pas *successivement.*

La phase chaux solide, par mélange de 1 molécule-gramme du constituant carbonate avec — 1 molécule-gramme du constituant anhydride carbonique (1);

2° Il est impossible, d'une part, d'obtenir le constituant carbonate à partir du constituant anhydride carbonique, d'autre part, d'obtenir, ISOLÉMENT, le constituant anhydride carbonique à partir du constituant carbonate (2).

Enfin, nous eussions pu, tout aussi bien, encore, prendre la chaux et le carbonate de chaux comme constituants indépendants.

Nous ne ferons pas les raisonnements, analogues aux précédents, nous permettant d'établir le bien-fondé de cette dernière possibilité.

C. — Enfin, l'anhydride carbonique, la chaux et le carbonate de chaux ne constituent pas ici un ensemble de constituants *indépendants* et il en est de même pour le carbone, l'oxygène et le calcium (3).

En effet, d'une part, dans les conditions considérées, il est possible d'obtenir, *isolément*, l'un quelconque des trois premiers constituants à partir des deux autres :

Le carbonate de chaux, par mélange de quantités équimoléculaires de chaux et d'anhydride carbonique.

L'anhydride carbonique, par mélange de 1 molécule-gramme de carbonate et de — 1 molécule-gramme de chaux.

La chaux, par mélange de 1 molécule-gramme de carbonate et de — 1 molécule-gramme d'anhydride carbonique.

D'autre part, s'il est possible d'obtenir chacune des trois phases du système par simple mélange, dans les conditions de l'expérience, du carbone, de l'oxygène et du calcium (4), les proportions atomiques γ_1, γ_2, γ_3 de l'oxygène dans chacune des trois phases sont reliées aux proportions atomiques α_1, α_2, α_3 du carbone et β_1, β_2, β_3 du calcium, dans ces diverses phases par la *même* relation :

$$\gamma = 2\alpha + \beta$$

En résumé, nous voyons que si le *choix* des constituants *indépendants* d'un système est laissé à notre libre arbitre, *leur* NOMBRE *est bien déterminé :* dans l'exemple considéré il est toujours égal à deux.

(1) C'est-à-dire en *enlevant*, à une molécule-gramme du constituant carbonate, une molécule-gramme du constituant anhydride carbonique ; alors la décomposition du carbonate de chaux ne donne plus *simultanément* les deux phases gazeuse et chaux solide, mais *une seule* phase, la chaux solide, puisque l'anhydride carbonique est *éliminé*.

(2) Puisque la décomposition du carbonate donne, *à la fois*, de l'anhydride carbonique et de la chaux.

(3) Ou bien encore : l'anhydride carbonique l'oxygène et le calcium — le carbone, l'oxygène et la chaux — l'oxyde de carbone, l'oxygène et le calcium — etc., etc

(4) Le carbone et le calcium se combinent, respectivement, tout d'abord avec l'oxygène, et nous sommes, par suite, ramenés au cas examiné en B.

II. — Etudions, maintenant, l'équilibre chimique :

$$\underset{\text{En solution}}{BiCl^3} + \underset{\text{En solution}}{H^2O} \rightleftarrows \underset{\text{Solide}}{BiOCl} + \underset{\text{En solution}}{2HCl}$$

Ce système est composé de deux phases : une solution aqueuse, chlorhydrique de chlorure de bismuth et une phase solide : l'oxychlorure de bismuth.

Le nombre des constituants indépendants est égal à trois. Ce peuvent être :

a) Le chlorure de bismuth, l'eau et l'acide chlorhydrique; avec ces trois constituants on peut obtenir, *successivement*, par simple mélange, soit la solution aqueuse, soit la phase solide (cette dernière par mélange de 1 molécule-gramme de $BiCl^3$, de 1 molécule-gramme d'H^2O et de — 2 molécules-grammes d'HCl), et il est impossible d'obtenir *isolément* aucun de ces constituants à partir des autres (si l'on fait agir, sur le constituant $BiCl^3$, le constituant H^2O, on obtient *simultanément* le constituant HCl et du BiOCl).

b) Le chlorure de bismuth, l'eau et l'oxychlorure de bismuth.

c) L'eau, l'acide chlorhydrique, l'oxychlorure.

d) Ce peut être encore, par exemple, l'*oxyde de bismuth*, Bi^2O^3 (1), *l'eau et l'acide chlorhydrique.*

Mais ce ne peuvent pas être :

a') Le chlorure de bismuth et l'eau : il est, en effet, impossible d'obtenir, à partir de ces deux corps, *successivement* chacune des deux phases. si l'on fait agir l'eau sur ce sel on a *simultanément* une solution et un précipité d'oxychlorure.

b') Le chlorure de bismuth, l'eau, l'acide chlorhydrique et l'oxychlorure : en effet il est possible d'obtenir chacun de ces constituants à partir des autres (2).

Insistons bien encore là-dessus que les constituants indépendants doivent être capables de donner chaque phase du système *par simple mélange* DANS LES CONDITIONS DE L'EXPÉRIENCE.

Considérons, par exemple, un système constitué par une phase gazeuse unique contenant, à la fois, de l'hydrogène, de l'iode et de l'acide iodhydrique.

A la température ordinaire, le nombre des constituants indépendants de ce système est égal à trois ; en effet, à cette température, l'iode et l'hydrogène ne se combinent pas entre eux, l'acide iodhydrique ne se décompose pas (3), on ne peut donc, avec deux de ces corps, obtenir un mélange contenant à la fois ces trois espèces chimiques.

(1) C'est-à-dire, ici, *un constituant qui n'intervient pas dans la formule d'équilibre chimique.*

(2) $BiCl^3$ par mélange de 1 molécule-gramme de BiOCl, 2 molécules-grammes d'HCl, — 1 molécule-gramme d'H^2O — H^2O par mélange de 1 molécule-gramme de BiOCl, 2 molécules-grammes d'HCl, — 1 molécule-gramme de $BiCl^3$, etc., etc.

(3) Ou, tout au moins, avec une extrême lenteur.

Mais à 440°, par exemple, le nombre des constituants indépendants est réduit à deux. Ce seront :

l'hydrogène et l'iode,
l'hydrogène et l'acide iodhydrique,
ou l'iode et l'acide iodhydrique.

Alors, en effet, ces substances réagissent entre elles selon la réaction d'équilibre :

$$2HI \rightleftarrows H^2 + I^2$$

Nous avons donné une première définition de l'ensemble des constituants indépendants d'un système. Nous pouvons en donner une autre définition qui n'est, d'ailleurs, que la répétition de la première énoncée sous une forme plus mathématique.

L'ensemble des constituants INDÉPENDANTS *d'un système est formé par* LE PLUS PETIT NOMBRE *possible de substances susceptibles de produire*, PAR SIMPLE MÉLANGE DANS LES CONDITIONS DE L'EXPÉRIENCE, *le système considéré et dont les proportions* RELATIVES *dans* CHACUNE *des phases de ce système suffisent à définir*, SANS AMBIGUÏTÉ, *les compositions chimiques respectives de ces phases.*

Appliquons cette définition au cas d'un système composé d'une seule phase gazeuse contenant, à la fois, de l'hydrogène, de l'iode et de l'acide chlorhydrique.

A 440°, le nombre des constituants indépendants de ce système est égal à deux.

Ce sont l'hydrogène et l'iode ou l'iode et l'acide iodhydrique, ou bien, encore, l'hydrogène et l'acide iodhydrique. En effet, à cette température, il est possible d'obtenir le système considéré par simple mélange (1) de ces corps deux à deux (2), et la composition de l'unique phase du système est définie, sans ambiguïté, quand nous connaissons les proportions relatives *globales* des deux constituants *indépendants* que nous avons *choisis* (3); un équilibre chimique s'établit qui engendre une proportion bien déterminée du troisième constituant.

Au contraire, à la température ordinaire, le nombre des constituants indépendants est égal à trois : l'hydrogène, l'iode et l'acide iodhydrique. En effet, ces constituants ne réagissent pas entre eux à cette température, il est impossible d'obtenir le système considéré par simple mélange de ces corps deux à deux et, d'autre part, il ne suffit pas, pour que la composition chimique de la phase considérée soit définie sans ambiguïté, de connaître les proportions

(1) En quantités algébriques s'il y a lieu.

(2) Le troisième des corps considérés étant produit par l'action mutuelle (fixation ou élimination) des deux autres, faisons encore remarquer qu'on peut ajouter, à une quantité positive d'acide iodhydrique, une quantité négative soit d'iode, soit d'hydrogène.

(3) Par exemple, il revient au même de dire que les proportions *globales* sont : 2 molécules-grammes d'hydrogène pour 1 molécule-gramme d'iode, ou 1 molécule-gramme d'hydrogène pour 2 molécules-grammes d'acide iodhydrique, ou bien encore 4 molécules-grammes d'acide iodhydrique pour — 1 molécule-gramme d'iode.

relatives *globales* de deux de ces constituants, de l'hydrogène et de l'iode, par exemple (1).

De même, si nous appliquons la définition précédente au cas de la dissociation du carbonate de chaux, nous voyons que le nombre des constituants indépendants est égal à deux : l'anhydride carbonique et la chaux, ou l'anhydride carbonique et le carbonate de chaux, ou, bien en encore, la chaux et le carbonate de chaux.

En effet, dans les conditions considérées, il est possible d'obtenir le système considéré par simple mélange de ces constituants deux à deux; d'autre part, la composition chimique de chacune des trois phases du système est définie sans ambiguïté quand on connaît les proportions relatives daus chacune des trois phases de ces deux constituants (2).

Le carbonate de chaux ne peut constituer, à lui seul l'ensemble des constituants indépendants : en effet, *s'il est possible d'obtenir le système considéré en partant* UNIQUEMENT *de ce constituant, il est impossible d'exprimer les compositions ni de la phase gazeuse, ni de la phase chaux solide* SANS FAIRE INTERVENIR UN SECOND CONSTITUANT.

Enfin, le carbone, l'oxygène et le calcium ne sont pas des constituants indépendants : en effet, s'il est possible d'obtenir le système considéré par simple mélange de ces trois constituants et si les compositions chimiques de chacune des trois phases du système sont définies, sans ambiguïté, quand on connaît les proportions relatives, dans chacune d'elles, de ces trois constituants (3), *le nombre de ces constituants, étant égal à trois, n'est pas un nombre minimum.*

Le cas du carbonate de chaux qui ne constitue pas, à lui seul, l'ensemble des constituants indépendants du système considéré bien qu'il soit possible d'obtenir ce système en partant, uniquement, de ce constituant, est un exemple que les deux conditions (4) énoncées

(1) Il semble ici que dire, d'une part, que le système considéré ne peut être obtenu par simple mélange de deux des constituants considérés, et, d'autre part, qu'il ne suffit pas de connaître les proportions *globales* de ces deux constituants pour que la composition chimique de la phase considérée soit définie sans ambiguïté, constitue une répétition. Nous verrons, tout à l'heure, que ces deux propositions ne sont pas toujours équivalentes. Ici, la répétition est dûe à ce fait, que le système contenant une seule phase, ce système se confond avec sa phase.

(2) Ces compositions sont : pour la phase gazeuse, anhydride carbonique seul, pour 0 de chaux, ou anhydride carbonique seul pour 0 de carbonate, ou bien, encore, 1 molécule-gramme de carbonate pour — 1 molécule-gramme de chaux. Il est facile d'imaginer les diverses façons d'exprimer les compositions de chacune des deux phases solides.

(3) Ce sont : 1 atome-gramme de carbone pour 2 atomes-grammes d'oxygène dans la phase gazeuse, 1 atome-gramme d'oxygène pour 1 atome-gramme de calcium dans la phase chaux solide, enfin, 1 atome-gramme de carbone pour 3 atomes-grammes d'oxygène et 1 atome-gramme de calcium dans la phase carbonate solide.

(4) L'ensemble des constituants indépendants d'un système doit être tel que, d'une part, il soit possible d'obtenir ce système par simple mélange, dans les conditions de l'expérience, de ces constituants et

dans la définition précédente d'un ensemble de constituants indépendants ne sont pas toujours équivalentes.

Un autre exemple est constitué par le cas d'un système contenant les phases suivantes : méthane gazeux, anthracène solide. Ici le carbone et l'hydrogène ne constituent pas un ensemble de constituants indépendants du système considéré. En effet, *si les proportions relatives de ces deux constituants dans chacune des deux phases suffisent à définir, sans ambiguïté, leurs compositions chimiques respectives* (1), IL EST IMPOSSIBLE D'OBTENIR *le* SYSTÈME CONSIDÉRÉ PAR SIMPLE MÉLANGE DE CES DEUX CONSTITUANTS.

Établissement théorique de la Règle des Phases. — Quand la nature gazeuse, liquide ou cristalline (2) d'une phase est connue et que les proportions *relatives* des *constituants* INDÉPENDANTS concourant à la formation de cette phase sont bien déterminées (3) ainsi que la température de cette phase et la pression qu'elle subit, cette phase est bien déterminée (4).

Si, maintenant, nous considérons deux phases séparées par une paroi semi-perméable, perméable à un seul de leurs constituants indépendants communs, quand les natures gazeuses, liquides et cristallines de chacune de ces phases sont connues ainsi que les proportions relatives respectives de leurs constituants indépendants, leur température commune et la pression subie par l'une d'elle, la pression de la seconde phase telle que l'équilibre osmotique soit établi entre les deux phases est bien déterminée.

En effet, cette pression étant établie, si nous la faisons varier, soit dans un sens, soit dans l'autre, en maintenant constante leur température commune, l'équilibre osmotique sera rompu.

Mathématiquement, on exprime ce fait en écrivant :

$$f(X_1, Y_1, Z_1, \ldots, X_2, Y_2, Z_2, \ldots, t, P_1, P_2) = 0$$

où X, Y, Z... sont les proportions relatives des divers constituants

que, d'autre part, les proportions relatives de ces constituants dans chacune des phases du système suffise à définir, sans ambiguïté, leurs compositions chimiques respectives.

(1) 1 atome-gramme de carbone pour 4 atomes-grammes d'hydrogène dans la phase gazeuse et 14 atomes-grammes de carbone pour 10 atomes-grammes d'hydrogène dans la phase solide.

(2) Remarquons que les mêmes constituants indépendants peuvent dans certains cas, produire plusieurs phases liquides (miscibilité partielle à l'état liquide) ou bien encore, plusieurs phases cristallines (miscibilité partielle à l'état de solution solide, combinaisons chimiques diverses, formes cristallines diverses d'une même combinaison chimique). Il est alors nécessaire de préciser quelle est celle de ces diverses phases que l'on considère.

(3) C'est-à-dire quand la composition chimique de cette phase est connue.

(4) Toutefois, dans le cas d'une phase solide, il est fréquemment nécessaire de connaître « l'histoire antérieure » de cette phase. Le cas classique du travail du verre, dans l'étude de la thermométrie, en est un exemple typique.

indépendants (1) dans chacune des phases considérées 1 et 2, t leur température commune, P_1 et P_2 leurs pressions respectives d'équilibre osmotique par rapport au constituant *indépendant*, pouvant osmoser, considéré.

Si, maintenant, nous considérons un système composé de plusieurs phases, rien ne sera changé à l'équilibre établi entre ces phases si nous supposons que deux d'entre elles sont séparées par une paroi semi-perméable, perméable à un seul de leurs constituants *indépendants*.

Entre *deux* quelconque de ces phases et pour l'*un* quelconque de leurs constituants *indépendants* communs, nous devrons donc avoir *une* relation algébrique de la forme ci-dessus si ce n'est que leurs deux pressions, P_1 et P_2, d'équilibre osmotique, par rapport au constituant considéré, doivent être égales à la pression *uniforme*, P, subie par le système.

Ecrivons qu'*une* phase est en équilibre osmotique avec *chacune* des autres phases du système, par rapport à *un même* constituant *indépendant* du système; *nous aurons autant de relations algébriques de la forme :*

$$f(X_1, Y_1, Z_1, \ldots, X_2, Y_2, Z_2, \ldots, t, P) = 0$$

que le système contient de phases MOINS UNE.

Si donc φ *est le nombre de ces phases, nous aurons* POUR LE CONSTITUANT INDÉPENDANT CONSIDÉRÉ, φ-1 *relations de la forme précédente.*

Remarquons que lorsque nous aurons, ainsi, écrit que l'*une* des phases du système est en équilibre osmotique, par rapport au constituant considéré, avec *chacune* des autres phases du système, nous aurons, PAR CELA MÊME, écrit que TOUTES les phases du système sont en équilibre osmotique mutuel par rapport à ce constituant (2).

Ainsi donc, on exprime que TOUTES *les* φ *phases du système sont en équilibre osmotique mutuel, par rapport à* UN *constituant* INDÉPENDANT *de ce système à l'aide de* φ-1 *relations algébriques de la forme précédente*

Ce que nous avons écrit pour UN constituant *indépendant* du système nous devrons l'écrire pour *chacun* des constituants indépendants de ce système.

(1) D'ailleurs certaines de ces proportions peuvent être *pratiquement* nulles, c'est-à-dire la présence de certains constituants indépendants, dans une phase, peut être non décelable. Par exemple, dans le cas du système correspondant à la dissociation du carbonate de chaux, on ne peut déceler la présence du constituant indépendant chaux dans la phase gazeuse, ni celle du constituant indépendant anhydride carbonique dans la phase chaux solide. Toutefois, nous devons admettre que ces proportions pratiquement nulles *ont une valeur bien déterminée, mais non mesurable expérimentalement*, quand l'équilibre osmotique considéré est établi.

(2) Cela d'après la deuxième règle d'équilibre osmotique énoncée précédemment.

Si donc le système contient n constituants INDÉPENDANTS, *nous devrons considérer n systèmes de φ-1 relations algébriques soit, en tout, n (φ-1) relations algébriques.*

Ainsi, on exprime que TOUTES *les φ phases d'un système contenant n constituants* INDÉPENDANTS *sont en équilibre mutuel* COMPLET *à l'aide de n (φ-1) relations* algébriques.

Or, les mathématiques nous apprennent que la résolution d'un système algébrique d'équations est entièrement déterminé quand le nombre des *inconnues* est égal au nombre des équations.

Par suite, l'état de notre système physico-chimique sera entièrement déterminé si le nombre des *inconnues* (1) est égal à $n(\varphi-1)$.

Dans l'expression des $n(\varphi-1)$ équations considérées, interviennent les grandeurs suivantes :

1° Pour *chaque* phase, n-1 proportions *relatives*, X,Y,Z....., des n constituants indépendants du système, soit pour les φ phases $\varphi(n-1)$ proportions relatives.

2° Pour tout le système, la température, t, et la pression, P, communes à toutes les phases.

Soient, en tout, $\varphi(\mathbf{n-1})+\mathbf{2}$ *grandeurs*

D'après ce que nous venons de voir, l'état du système physico-chimique considéré sera entièrement déterminé si le nombre des grandeurs dont nous connaissons à priori les valeurs est égal à :

$$[\varphi(n-1)+2]^{(2)}-[n(\varphi-1)]^{(3)}=n-\varphi+2$$

De là cette règle qui est le premier énoncé de la Règle des Phases :

Si n est le nombre des constituants INDÉPENDANTS *d'un système, φ le nombre de ses phases, l'état de ce système est entièrement déterminé si nous connaissons, à priori,* $n-\varphi+2$ *des grandeurs qui* DÉFINISSENT *l'état du système.*

Nous disons que le système est entièrement déterminé. Cela ne signifie pas que les *masses* respectives de ses diverses phases sont déterminées ; en effet, ces masses n'interviennent *ni explicitement, ni implicitement*, dans l'établissement théorique précédent de la Règle des Phases.

Cela signifie, simplement, que la température et la pression *du système* sont entièrement déterminées, ainsi que les compositions respectives de *chacune* des phases (4) et que, par suite, les *propriétés*, soit COMMUNES *à* TOUT *le système* (5), soit PARTICULIÈRES

(1) Des grandeurs X, Y, Z....., T, P dont nous ne connaissons pas, à priori, les valeurs.

(2) Nombre des grandeurs intervenant dans le système algébrique d'équations.

(3) Nombre des *inconnues* tel que la résolution du système algébrique d'équations soit entièrement déterminée.

(4) Ce sont les grandeurs qui sont intervenues dans notre établissement théorique précédent.

(5) C'est-à-dire, outre la température et la pression propre du système, la pression d'équilibre osmotique, par rapport à un constituant donné, d'un *autre* système déterminé (d'ailleurs quelconque) avec le

à CHACUNE *de ses phases* (1) sont elles aussi bien déterminées.

Ces diverses propriétés, soit communes à tout le système, soit particulières à chacune de ses phases, sont justement, avec les compositions de chacune des phases du système considéré, les GRANDEURS *qui* DÉFINISSENT *l'état de ce système.*

Nous voyons, d'après la règle précédente, *qu'il nous suffit de connaître, à priori,* $n - \varphi + 2$ *de ces grandeurs pour que* TOUTES LES AUTRES *soient entièrement déterminées.*

Remarquons que, parmi ces diverses grandeurs qui *définissent* l'état du système considéré, nous n'avons fait intervenir dans notre établissement théorique de la Règle des Phases que la température et la pression du système, ainsi que les compositions de ses diverses phases.

Jusqu'ici, nous n'avons donc établi, théoriquement, la Règle des Phases qu'en ce qui concerne les seules grandeurs précédentes.

Il est facile d'étendre cet établissement à l'ensemble des grandeurs qui *définissent* l'état du système.

Considérons, en effet, outre les grandeurs précédentes, une propriété *quelconque* d'une phase également *quelconque :* la densité d_1, par exemple, de la phase 1. Cette densité est une fonction déterminée de la température, la pression et la composition de cette phase.

Nous pouvons donc poser :

$$f(X_1, Y_1, Z_1, \ldots, t, P, d_1) = 0$$

Cette nouvelle relation, jointe au système des $n(\varphi-1)$ relations établies antérieurement, nous donne un système de $n(\varphi-1)+1$ relations dans lequel interviennent les $\varphi(n+1)+2$ grandeurs considérées précédemment plus la nouvelle grandeur d_1, soit, en tout, $\varphi(n+1)+3$ grandeurs.

Ici encore, le système physico-chimique considéré sera entièrement déterminé si nous connaissons, à priori, les valeurs de :

$$[\varphi(n+1)+3] - [n(\varphi-1)+1] = n + \varphi + 2$$

de ces grandeurs.

Nous retrouvons donc, ici encore, la même règle que précédemment.

Autrement dit, le nombre des équations ayant, ainsi que le nombre des grandeurs, augmenté d'une unité, *le nombre de ces grandeurs qu'il nous faut connaître, à priori, pour que le système soit entièrement déterminé, n'a pas changé.*

Si, maintenant, nous considérons, outre les grandeurs utilisées

système considéré, par exemple : la pression d'équilibre osmotique d'un constituant pris à l'état *gazeux*, et *pur* avec le système considéré (cette pression d'équilibre est la tension de vapeur *partielle* du système considéré par rapport au constituant considéré).

(1) Par exemple : la densité, l'indice de réfraction, la viscosité, la conductibilité électrique, etc., de chaque phase.

dans notre établissement théorique antérieur, une propriété *quelconque* commune à tout le système, par exemple la pression, π, d'équilibre osmotique avec le système considéré et par rapport à un constituant *quelconque*, d'un autre système *quelconque*, il nous suffit d'écrire que ce *nouveau* système est en équilibre osmotique avec l'*une* des phases du premier système, la phase 1 par exemple (1).

Cette pression, π, d'équilibre osmotique est, pour un constituant déterminé et pour un *nouveau* système déterminé, une fonction déterminée de la température, de la pression et de la composition de la phase 1 considérée.

Nous pouvons donc encore poser :

$$f(X_1, Y_1, Z_1, \ldots, t, P, \pi) = 0$$

et nous sommes ramenés au raisonnement de tout à l'heure.

Enfin certains auteurs croient devoir faire intervenir dans l'établissement de la Règle des Phases, lorsque les diverses phases du système considéré sont ionisées (2), la notion dn potentiel électrique.

Cela est inutile. En effet, si la différence de potentiel électrique entre deux phases, autrement dit leur force électromotrice de contact, intervient dans les conditions d'équilibre osmotique de ces phases, par rapport à un de leurs *ions* communs, *cette différence de potentiel électrique n'intervient pas dans leurs conditions d'équilibre osmotique par rapport à un de leurs constituants communs électriquement neutres* (3).

Or, les constituants INDÉPENDANTS *d'un système de phases ionisées sont, nécessairement, électriquement* NEUTRES.

En effet, pour que l'équilibre *électrique* puisse s'établir à l'*intérieur* d'une phase conductrice, il est nécessaire que la densité de charge *électrique* y soit, partout, nulle.

Supposons, momentanément, que nous puissions *choisir* parmi les constituants *indépendants* d'un système certains de ses *ions*. Il nous sera nécessaire de choisir, à la fois, parmi ces constituants *indépendants*, des ions positifs (cations) et des ions négatifs (anions) de telle façon que, par simple mélange de ces constituants *indépendants*, nous puissions obtenir chacune des phases du système.

Alors, si $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots$ sont les valences de ces divers anions, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \ldots$ les valences de ces divers cations, $a_1, a_2, a_3, \ldots$ $c_1, c_2, c_3, \ldots$ leurs proportions dans une, quelconque, des phases du système, on aura, nécessairement, *dans toutes les phases* du système, la *même* relation :

$$\alpha_1 a_1 + \alpha_2 a_2 + \alpha_3 a_3 + \ldots = \gamma_1 c_1 + \gamma_2 c_2 + \gamma_3 c_3 + \ldots$$

(1) Alors, d'après la deuxième règle d'équilibre osmotique, ce nouveau système sera en équilibre osmotique, par rapport au constituant considéré, avec *toutes* les phases du premier système.

(2) Phases conductrices de l'électricité, c'est-à-dire partiellement dissociées en électrons et restes positifs (métaux), ou en ions (électrolytes et leurs solutions).

(3) Voir le mémoire de l'auteur (*J. Chim. Phys.*, 1923; t. **20**, p. 263).

Par suite, les constituants *choisis* ne répondront pas à la définition que nous avons donnée d'un ensemble de constituants indépendants (1).

D'ailleurs la Règle des Phases ne peut être appliquée à un système quelconque que lorsque *toutes* les phases de ce système sont en équilibre osmotique par rapport à *chacun* de leurs divers constituants.

C'est dire qu'*elle ne peut être appliquée à une pile électrique qu'après* ÉPUISEMENT COMPLET *de cette pile au point de vue générateur d'électricité.*

En effet, *quand toutes les phases qui constituent cette pile sont en équilibre osmotique,* PAR RAPPORT A UN MÊME ION, *la force électromotrice de cette pile est, nécessairement,* NULLE.

Considérons une pile en circuit ouvert ; si sa force électromotrice n'est pas nulle ; cela est dû à ce fait que les perméabilités des diverses surfaces de contact entre les phases de cette pile aux divers ions du système ont des *ordres de grandeur* très différents.

PRATIQUEMENT, *ces surfaces de contact se comportent comme des parois semi-perméables, perméables à certains ions, imperméables aux autres* (2) *et les ions pour lesquels ces surfaces de contact jouent le rôle de parois semi-perméables* NE SONT PAS LES MÊMES *pour ces diverses surfaces.*

Par suite, si, dans une pile en circuit ouvert, nous pouvons considérer que l'équibre osmotique est *pratiquement* atteint pour *certains* de ses ions entre *certaines* de ses phases, il n'en est pas de même pour *tous* les ions entre *toutes* les phases.

Cet équilibre osmotique *général* ne pourra être atteint qu'après un temps suffisamment long (3) : aucune surface de contact n'étant parfaitement imperméable à aucun ion. *Alors l'épuisement de la pile sera* COMPLET, *soit par usage, soit par vieillissement, et alors,* SEULEMENT, *la Règle des Phases lui sera applicable.*

Notion de variance. — Systèmes invariants : Considérons le cas d'un système dont le nombre des phases est supérieur de 2 unités au nombre des constituants indépendants.

Alors : $$n - \varphi + 2 = 0$$

Nous voyons, d'après la Règle des Phases, qu'il n'est nécessaire de connaître, à priori, *aucune* des grandeurs qui définissent l'état du système pour que celui-ci soit entièrement déterminé, autrement dit pour que la température et la pression du système, les compositions de chacune de ses phases, les propriétés communes à tout le

(1) Voir page 948, le deuxième alinéa de cette définition.

(2) Ainsi une surface de contact entre deux métaux joue, pratiquement, le rôle d'une paroi perméable aux restes positifs ; la surface de contact entre le zinc, par exemple, et une solution d'un sel de zinc joue le rôle d'une paroi perméable aux cations Zn^{++}, imperméable aux électrons et aux anions du sel considéré.

(3) Qu'on peut considérablement abréger en fermant la pile sur elle même.

système et celles particulières à chacune de ses phases soient entièrement déterminées.

Ainsi, par cela même que le système considéré est en équilibre et que le nombre de ses phases est supérieur de deux unités à celui de ses constituants indépendants, les valeurs de *toutes* les grandeurs précédentes sont bien déterminées.

C'est le cas d'un système formé d'*un* seul constituant et scindé en *trois* phases.

Alors, la température et la pression du système, les densités, indices de réfraction, viscosités, etc. de chacune des trois phases sont entièrement déterminées.

Ainsi l'expérience montre que dans le cas du système glace-eau liquide-vapeur d'eau, la température du système est 0°,01 centigrades, sa pression $0^{cm},458$ de mercure.

C'est, encore, le cas d'un système formé de *deux* constituants (eau et sel par exemple), scindé en quatre phases : (glace-sel solide-solution-vapeur d'eau, par exemple).

Ainsi pour le système sulfate de magnésium-eau séparé en les quatre phases précédentes, l'expérience montre que la température du système est — 5° centigrades, sa pression $0^{cm},303$ de mercure et que les compositions des quatre phases sont, *pratiquement* : eau pure pour les phases glace et vapeur (1), $SO^4Mg,7H^2O$ pour la phase sel solide, 19 0/0 en poids (2) de SO^4Mg pour la phase liquide.

Est-ce à dire que les valeurs des diverses grandeurs qui définissent l'état du système étant bien déterminées, il nous est *impossible* de leur *imposer* aucune variation?

Evidemment non. Nous sommes toujours libres d'*imposer* au système par exemple telle pression (3) ou telle température (4) que nous voudrons. Mais alors l'équilibre initial sera rompu; des échanges de matières se produiront entre les diverses phases du système, certaines d'entre elles se résorberont, d'autres se développeront et *tant que l'une*, AU MOINS, *des phases considérées n'aura pas* ENTIÈREMENT DISPARU, *l'équilibre du système ne pourra être obtenu.*

On exprime ce fait qu'il est IMPOSSIBLE *de* RIEN *changer à* AUCUNE *des grandeurs qui* DÉFINISSENT *l'état du système sans* DIMINUER *le* NOMBRE *de ses phases en disant que le système considéré est* INVARIANT.

Systèmes monovariants. — Considérons le cas d'un système dont le nombre des phases est supérieur d'une unité au nombre des constituants indépendants.

Alors : $$n - \varphi + 2 = 1$$

(1) Les quantités de sulfate de magnésium que ces phases peuvent contenir sont indécelables.

(2) Rapporté à 100 grammes de la solution.

(3) A l'aide d'un piston, par exemple, dont serait muni un corps de pompe monté sur le récipient qui contient le système.

(4) En plaçant le récipient qui contient le système dans un thermostat réglé à la température désirée.

D'après la Règle des Phases, il suffit de connaître, à priori, *une seule* des grandeurs qui définissent l'état du système pour que celui-ci soit entièrement déterminé, pour que TOUTES *les autres* grandeurs qui définissent l'état du système soient entièrement déterminées.

C'est le cas d'un système formé d'*un* seul constituant et scindé en *deux* phases.

Alors la température, par exemple, du système étant connue, toutes les autres grandeurs qui définissent l'état du système : pression, densités, indices de réfraction, viscosités, etc. de chacune des deux phases sont entièrement déterminées.

Ainsi, l'expérience montre que dans le cas du système eau liquide-vapeur d'eau, il suffit de connaître la température pour que la pression du système soit déterminée.

On peut, alors, dresser le tableau suivant donnant la pression en fonction de la température :

Température centigrade..	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Pression en cm. de mercure	0,458	1,751	5,513	14,919	35,51	76,00

Inversement, il suffit de connaître la pression du système pour que la température soit déterminée.

De même l'expérience montre que dans le cas du système benzène solide-benzène liquide, il suffit de connaître la pression pour que la température (1) soit connue et réciproquement.

C'est ce que montre le tableau suivant :

Pression en atmosphères.........	1	156	516	917	1326	1746	2231	2753
Température centigrade.........	5°43	10°12	20°13	30°05	40°03	50°03	60°	69°99

Considérons, maintenant, le cas de la dissociation du carbonate de chaux.

Ici, le nombre des constituants indépendants est, comme nous l'avons vu, égal à deux, le nombre des phases est égal à trois. Il nous suffit donc, ici encore, de connaître une seule des grandeurs qui définissent l'état du système, la température, par exemple, pour que toutes les autres grandeurs, pression, compositions, densités, etc., de chacune des trois phases soient entièrement déterminées.

C'est ce que montre le tableau suivant :

(1) Température de fusion.

Température centigrade	Pression en cm. de mercure	Composition de chacune des trois phases		
		gazeuse	chaux solide	carbonate solide
748°	7,0	CO^2	CaO	CO^3Ca
800	18,3	—	—	—
830	25,5	—	—	—
857	42,0	—	—	—
876	55,7	—	—	—
894	71,6	—	—	—

Comme le montre ce tableau, le système est tout aussi bien déterminé si nous connaissons sa pression.

Toutefois, il *semble* qu'il ne soit pas entièrement déterminé si nous connaissons la composition d'une des phases (1). Mais cette indétermination est due uniquement à l'imperfection de nos méthodes de mesure. Nous disons que chacune des phases est constituée par un corps pur parce que nous sommes incapables d'y déceler les traces d'impuretés qu'elles contiennent.

En toute rigueur, les proportions d'impuretés contenues dans chacune des trois phases sont des fonctions bien déterminées de la température, par exemple.

Par suite, à une proportion déterminée, ε (2), du constituant anhydride carbonique dans la phase chaux solide, par exemple, correspondrait un état du système bien déterminé.

Enfin, considérons le cas d'un système formé de deux constituants, eau et sel, scindé en trois phases, sel solide-solution-vapeur.

Ici encore, il suffit de connaître la température, par exemple, pour que le système soit entièrement déterminé.

C'est ce que montre le tableau suivant relatif au système eau-nitrate de sodium :

Température centigrade	Pression en cm. de mercure	Composition de chacune des trois phases		
		solution (0/0 de sel anhydre) (3)	solide	vapeur
28°8	1,63	47,5	NO^3Na	H^2O
29,8	2,27	48,7	—	—
34,8	2,96	49,6	—	—
37,8	3,46	50,0	—	—

(1) En effet, les compositions de chacune des phases restent invariables quand la température et la pression varient.
(2) Inaccessible à l'expérience, toutefois.
(3) Rapporté à 100 gr. de la solution.

Comme le montre ce tableau, le système est tout aussi bien déterminé si nous connaissons sa pression, ou bien si nous connaissons la composition de la phase liquide.

Il le serait encore, tout aussi bien, si nous pouvons connaître la quantité, ε, (1) du constituant eau dans la phase solide, par exemple.

Nous voyons que, dans les exemples précédents, nous sommes libres de choisir arbitrairement (2), de faire varier à notre volonté, *une seule* des grandeurs qui définissent l'état du système *sans changer* le *nombre de ses phases*. Alors les variations de toutes les autres grandeurs qui définissent l'état du système nous sont *imposées*.

On exprime ce fait en disant que le système est MONOVARIANT.

Cela ne veut pas dire qu'il nous soit *impossible* d'*imposer* au système des variations *arbitraires* (3) de *deux* des grandeurs qui définissent l'état du système.

Par exemple, nous pourrons toujours porter la température du dernier système de 23°,8 à 29°,8 sans amener la pression de $1^{cm},32$ à $2^{cm},27$ mais soit en laissant cette pression invariable, soit en l'amenant à une valeur différente de $2^{cm},27$.

Mais alors l'*équilibre du système sera impossible tant que l'une, au moins, des phases considérées n'aura pas entièrement disparu.*

Systèmes divariants. — Considérons le cas d'un système dont le nombre des phases est égal au nombre de ses constituants indépendants :

Alors : $$n - \varphi + 2 = 2$$

D'après la Règle des Phases il nous suffit de connaître, *a priori*, *deux* des grandeurs qui définissent l'état du système pour que celui-ci soit entièrement déterminé.

C'est le cas, par exemple, d'un système formé d'un seul constituant, l'eau pure, et d'une seule phase, la phase liquide.

Il suffit de connaître, par exemple, la température de cette phase et la pression qu'elle subit pour que son état soit déterminé, pour que sa densité, par exemple, soit déterminée.

C'est encore le cas d'un système formé de deux constituants indépendants, le tétrachlorure de carbone et la benzine, par exemple, et scindé en deux phases liquide et vapeur.

Il suffit de connaître, par exemple, la température du système et la composition d'une de ses phases pour que l'état du système soit entièrement déterminé.

Par exemple, à 50° centigrades et pour un mélange liquide contenant 39,6 0/0, en poids, de tétrachlorure de carbone, la pression d'équilibre est de $29^{cm},39$ et la phase vapeur contient 43,8 0/0 de tétrachlorure de carbone.

(1) Inaccessible à l'expérience.

(2) Dans une certaine limite toutefois, par exemple dans le cas du système eau liquide-vapeur d'eau, nous ne pouvons pas dépasser la température critique, 365° centigrades, de l'eau.

(3) Une variation nulle, par exemple, étant considérée comme une variation arbitraire.

Ici, nous sommes libres de faire varier, *arbitrairement* (1), deux des grandeurs qui définissent l'état du système *sans changer* le nombre de ses phases. *On exprime ce fait en disant que le système est* DIVARIANT.

Systèmes trivariants. — C'est le cas des systèmes dans lesquels le nombre des phases est inférieur d'une unité au nombre des constituants indépendants.

Alors, il nous suffit de connaître *trois* des grandeurs qui définissent l'état du système pour que celui-ci soit entièrement déterminé.

Ainsi l'état d'un système constitué par une seule phase contenant deux constituants indépendants sera entièrement déterminé quand on connaîtra, par exemple, la composition de cette phase, sa température et la pression qu'elle subit.

Soit un système formé de trois constituants indépendants, l'acide sulfurique, le sulfate de soude et l'eau et scindé en deux phases, une solution et un sel solide.

Il nous suffit de connaître, par exemple, la pression et les pourcentages, en poids, de l'acide sulfurique et du sulfate de soude (2) dans la phase liquide pour que, par exemple, la température (3) du système et la composition de la phase solide soient entièrement déterminées.

Ainsi, sous la pression atmosphérique et pour une solution contenant en poids 13,4 0/0 de SO^4H^2 et 28,5 0/0 de SO^4Na^2 la température de cristallisation est 14° centigrades et la composition des cristaux est $SO^4Na^2,10H^2O$.

Ici, nous sommes libres de faire varier, *arbitrairement*, trois des grandeurs qui définissent l'état du système *sans changer* le nombre de ses phases. *On exprime ce fait en disant que le système est* TRIVARIANT.

CONCLUSION. — En résumé, nous voyons que *la* VARIANCE *d'un système est exprimée par le* NOMBRE *des grandeurs* DÉFINISSANT *l'état du système considéré que l'on peut faire varier* ARBITRAIREMENT, *tout au moins dans une certaine limite, sans changer le nombre des phases de ce système.*

D'où ce nouvel énoncé de la Règle des Phases : *Si* n *est le nombre des constituants* INDÉPENDANTS *d'un système,* φ *le nombre de ses phases,* V *sa variance, ces trois nombres sont reliés entre eux par la relation :*

$$V = n - \varphi + 2$$

Détermination expérimentale de la variance d'un système. — La Règle des Phases est extrêmement simple. Son application serait donc aisée si, dans la pratique expérimentale, on ne se heurtait souvent à une grave difficulté : souvent, il est pénible et même impossible de dénombrer des phases d'un système.

Chaque fois que ce dénombrement est facile et ne prête à aucune

(1) Dans certaines limites toutefois.
(2) Soient 2 pourcentages.
(3) Température de cristallisation.

ambiguïté, l'expérience montre que la Règle des Phases est bien vérifiée.

Fréquemment, ce dénombrement est effectué par l'examen *optique* du système, soit à l'œil nu, soit au microscope (1). Souvent, aussi, ce dénombrement est effectué par *séparation mécanique* (filtration, centrifugation, essorage, etc.).

Remarquons que dans ces deux cas, *nous substituons à la définition de la notion de phase* EXACTE DU POINT DE VUE DE LA RÈGLE DES PHASES (2), *celle*, POUVANT SE TROUVER EN DÉFAUT, *qui découle des premières définitions que nous avons données de l'homogénéité et de l'hétérogénéité.*

En fait, la PLUPART DU TEMPS, *ces deux définitions sont concordantes.* Faisons observer, toutefois, que ce n'est là qu'une *coïncidence;* il n'en serait plus ainsi si nous faisions appel à des procédés d'investigation optique ou de séparation mécanique plus puissants (ultra-microscope, méthode de Bragg, ultra-filtre) ou si nos méthodes de mesure des pressions osmotiques (3) étaient plus précises (cas des émulsions).

Mais souvent les méthodes optiques ainsi que la séparation mécanique sont impuissantes (4). D'autre part, les méthodes de dénombrement qui découlent de la définition exacte de la notion de phases sont, en général, d'un emploi pénible et même impossible (5).

Dans ce cas, on inverse le problème; on détermine *expérimentalement* la variance du système et, par application de la Règle des Phases, on en déduit le nombre de ses phases.

Les méthodes de détermination expérimentale de la variance d'un système sont nombreuses et variées. Nous nous contenterons d'en indiquer, brièvement, quelques-unes.

A. — Nous dirons qu'un système est *monovariant* lorsque deux *quelconques* des grandeurs qui définissent l'état du système sont, à la précision près de nos déterminations expérimentales, fonctions *uniquement* l'une de l'autre.

En général, on choisit, parmi ces grandeurs, celles qui sont le plus facilement accessibles à l'expérience : la température et la pression du système.

Nous dirons alors qu'un système est *monovariant*, quand, à la précision près de nos déterminations expérimentales, sa tempéra-

(1) Il existe, alors, autant de phases dans ce système considéré que celui-ci contient de parties dont les indices de réfraction ou les propriétés de réflexion de la lumière sont différents.

(2) Celle qui découle des considérations d'équilibre.

(3) Ou les méthodes de mesure qui en découlent.

(4) Les échantillons des diverses phases sont de dimensions trop réduites pour pouvoir les déceler (même à l'examen microscopique) ou les séparer mécaniquement les uns des autres, ou bien les échantillons de ces phases sont trop enchevêtrés (eutectiques).

(5) En particulier, il est impossible, en général, de réaliser une paroi semiperméable, perméable au seul constituant *choisi* du système étudié.

ture et sa pression sont *uniquement* fonctions l'une de l'autre et nullement du volume *global* du système ni, dans le cas d'un système de plusieurs constituants, de sa composition *globale*.

C'est ainsi que lorsqu'on étudie la compressibilité d'un corps pur, on dit que le système considéré est *monovariant*, qu'il est donc scindé en *deux* phases, quand la courbe qui donne, à température constante, sa pression en fonction de son volume présente un palier *horizontal*.

De même, nous dirons que, dans le cas de la dissociation du carbonate de chaux, le système considéré est *monovariant*, donc scindé en *trois* phases, parce qu'à température constante la pression d'équilibre de ce système (1) est, aux erreurs d'expérience près, indépendante, à la fois, du volume offert au système et des proportions relatives de chaux et d'anhydride carbonique introduits dans le système.

D'autre part, d'une façon générale, chaque fois que le nombre des phases contenues dans un système change, la nature du système change et, par suite, l'allure du phénomène étudié change.

Faisons l'analyse *thermique* d'un alliage, c'est-à-dire traçons sa courbe de refroidissement (2); chaque fois que nous constaterons une variation suffisamment brusque dans l'allure de cette courbe, nous dirons que le nombre des phases du système change.

Si l'alliage considéré donne une courbe de refroidissement présentant un *palier* dont la température est, aux erreurs d'expérience près, indépendante de la composition globale de l'alliage (3), nous dirons qu'à cette température le système considéré est *monovariant*, c'est-à-dire que le nombre de ses phases *dépasse d'*UNE *unité* celui de ses constituants *indépendants*.

B. — Nous avons vu que nous disons qu'un système est monovariant quand sa pression est uniquement fonction de sa température, quand donc nous pouvons tracer une courbe donnant, aux erreurs d'expérience près, cette pression quand on connaît la température.

Si l'allure de cette courbe change d'une façon suffisamment brusque, nous dirons que la *nature* d'*une* des phases en présence, sinon le *nombre* des phases du système, a changé. Par suite, à la température qui correspond à ce changement d'allure, le nombre des phases du système est *supérieur d'une unité* à celui qui correspond à un système *monavariant*, le système est donc *invariant*.

C. — Considérons le cas d'un mélange de deux constituants *indépendants*, un sel et l'eau, et déterminons la composition de la phase solution en fonction de la température du système.

Tant que cette composition restera indépendante de la tempéra-

(1) Celle qui s'établit après un temps suffisamment long.

(2) La courbe donnant la température de cet alliage en fonction du temps, cet alliage étant placé dans un milieu à température à peu près constante.

(3) Cette température ne dépend donc que de la pression, ici la pression atmosphérique.

ture (1) nous dirons que le système est *trivariant*, donc constitué par *une* seule phase (2).

Dès que cette composition sera indépendante de la composition *globale* du système et ne dépendra que de la température (et de la pression imposée au système : la pression atmosphérique), nous pourrons alors tracer une courbe (courbe de solubilité) donnant, aux erreurs d'expérience près, la composition de la phase solution en fonction de la température, nous dirons que le système est divariant, qu'il est scindé en deux phases.

Ici, encore, si l'allure de la courbe de solubilité change brusquement (on a, alors, soit un point de transition, soit un point d'eutexie), un raisonnement analogue à celui fait en B nous conduira à cette conclusion qu'à la température qui correspond à ce point de transition ou d'euteuxie le nombre des phases du système est *supérieur d'une unité* à celui qui correspond au système *divariant ;* le système est donc *monovariant*, il est scindé en *trois* phases.

Par exemple, dans le cas du système sulfate de soude-eau, les courbes de solubilité sont données (3) par le graphique *(fig.5)*. Le

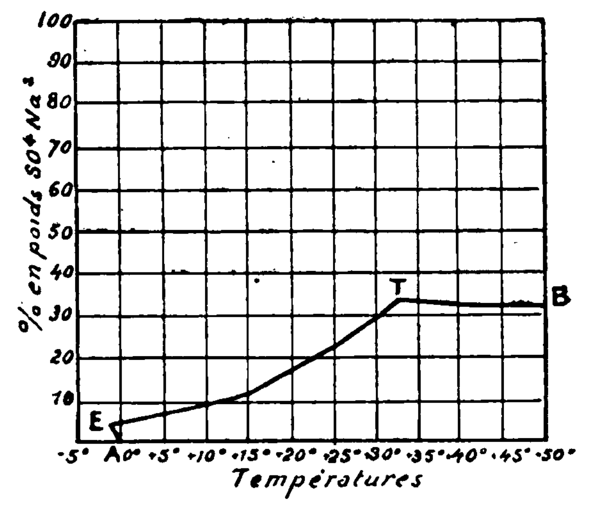


Fig. 5

long de ces courbes le système est *divariant*, il est scindé en *deux* phases (4).

Aux points de transition T, c'est-à-dire à 32°,4 centigrades, et d'eutexie E, c'est-à-dire à — 1°,2 centigrade, le système est monovariant, il est scindé en *trois* phases (5).

(1) Ce sera celle *globale* du système.

(2) Nous pouvons choisir trois des grandeurs qui définissent l'état du système : la température, la pression (pression atmosphérique) et la composition de la phase unique (celle *globale* du système).

(3) Sous la pression atmosphérique.

(4) Ce sont la phase solution et, respectivement, les phases solides SO^4Na^2 le long de la courbe TB, $SO^4Na^2, 10H^2O$ le long de la courbe ET, glace le long de la courbe AE.

(5) Ce sont la phase solution et les deux phases solides SO^4Na^2 et $SO^4Na^2, 10H^2O$, en T, et $SO^4Na^2, 10H^2O$ et glace en E.

D. — Considérons, enfin, le cas d'un mélange de trois constituants *indépendants*, deux sels et l'eau, et déterminons la composition de la phase liquide en fonction de la température, la pression restant égale à la pression atmosphérique.

Tant que cette composition restera indépendante de la température et *se confondra avec la composition* GLOBALE *du* système, nous dirons que ce système est *tétravariant*, donc constitué par une seule phase (1).

Dès que la composition de la phase liquide ne se confondra plus avec la composition globale du système et que, par suite, une deuxième phase, au moins, se sera séparée (2), le système ne pourra plus être tétravariant, il sera, au plus, *trivariant*.

Si alors nous représentons les compositions de la phase liquide sur le triangle représentatif classique, nous pourrons tracer un réseau d'isothermes donnant chacune à la température *constante* correspondant à l'isotherme considérée, les compositions *possibles* de cette phase (*fig.* 6).

Le long de l'isotherme correspondant à la température *imposée*

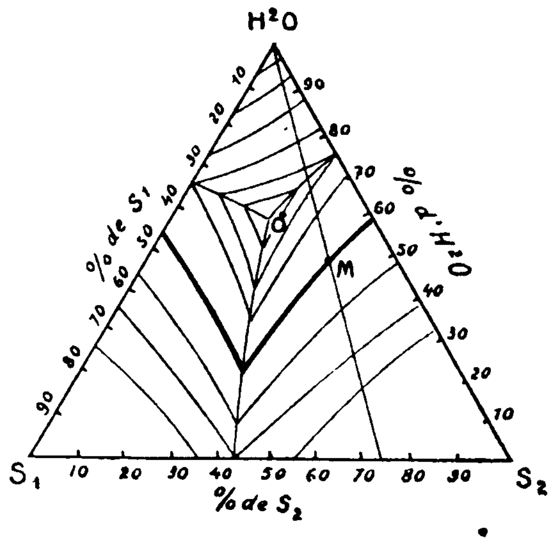


Fig. 6.

au système, nous voyons qu'il nous suffit de connaître *une* seule des proportions relatives des trois constituants pour que la composition de la phase liquide et, par suite, l'état du système soient entièrement déterminés.

En effet, si R (3) est le point représentatif, sur le graphique de *la*

(1) Nous pouvons choisir quatre des grandeurs qui définissent l'état du système : la pression (pression atmosphérique), la température et les *deux* proportions des deux sels par rapport à l'eau.

(2) Un solide, au moins, aura cristallisé.

(3) La lettre R a été omise sur la figure, elle se trouverait sur la base S_1S_2 du triangle, à son intersection avec la droite H^2O-M.

proportion d'un des deux sels par rapport à l'autre, la composition de la phase liquide sera déterminée par le point M intersection de la droite joignant le point R au sommet représentatif de l'eau pure avec l'isotherme (1) qui correspond à la température considérée.

Nous voyons donc qu'il nous suffit, alors, de connaître, à priori, *trois* des grandeurs qui définissent l'état du système (2) pour que celui-ci soit entièrement déterminé. Le système est alors *trivariant*, il est donc scindé en *deux* phases.

Lorsque nous constaterons que la composition de la phase liquide ne dépend, aux erreurs d'expérience près, que de la température (3) et nullement de la oomposition *globale* du système, nous en concluerons que ce système est *divariant*, donc scindé en *trois* phases.

Nous pourrons alors tracer sur le graphique les courbes représentatives des compositions de la phase liquide répondant aux conditions précédentes et le long desquelles le système est *divariant* (4).

A l'intersection O, de ces courbes, un raisonnement analogue à celui fait en B nous conduira à cette conclusion, qu'à la température qui correspond à ce point d'intersection, le nombre des phases du système est *supérieur d'une unité* à celui qui correspond au système *divariant;* le système est donc *monovariant*, il est scindé en *quatre* phases.

BIBLIOGRAPHIE

Les données bibliographiques sur la Règle des Phases peuvent se résumer en peu de mots. C'est une règle *classique* dont l'exposition et, fréquemment, l'établissement théorique, se rencontrent dans la plupart des ouvrages généraux de Thermodynamique et de Chimie Physique.

Rappelons qu'elle est due à J.-W. Gibbs, le créateur, peut-on dire, de la Chimie Physique, qui l'a établie, en partant de la notion de potentiel chimique.

Les travaux de Gibbs parus dans une revue américaine peu répandue (*Trans. Connecticut Academy*, t. **3**, 1871 à 1876) (5) n'ont été connus qu'ultérieurement grâce surtout à la traduction allemande d'Ostwald (*Thermodynamische Studien*, 1892) et, en France, à la traduction de M. Le Chatelier, *Equilibres des systèmes chimiques*, Paris, 1899 (6).

(1) Tracée en trait accentué.

(2) Ce sont : la pression (pression atmosphérique), la température et la proportion relative considérées.

(3) Et de la pression (pression atmosphérique) considérée.

(4) D'ailleurs ces courbes coupent les diverses isothermes en leurs points anguleux.

(5) La Règle des Phases date de juin 1876.

(6) Page 68.

Bakhius Roozeboom en a, le premier, montré l'importance pratique et l'a appliquée systématiquement dans une série de travaux devenus classiques (*Die Heterogen Gleichgewichte von Standpunkte der Phasenlehre* 1901 et 1904, Braunschweig).

Citons parmi les nombreux auteurs qui ont exposé et étudié la Règle des Phases dans leurs ouvrages :

BANCROFF, *The Phase Rule*, Ithaca, 1897.

H. LE CHATELIER, *La loi des Phases*, Revue générale des Sciences, t. **10**, p. 759, 1899.

J. PERRIN, *les Principes*, p. 265, 1903, Paris.

J. MEYER, *Die Phasentheorie und ihre Anwendung* (Ahrens's Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Stuttgard 1905).

DUHEM, *Thermodynamique et chimie*, p. 128-140, Paris 1910.

BOUASSE, *Thermodynamique*, 2e édition, 1re partie, p. 151-161, Paris 1913.

LEWIS, *Traité de chimie physique*, t. **2**, *Thermodynamique* (Traduction H. Vigneron), p. 226-227, Paris, 1921.

G. URBAIN, l'*Energétique des réactions chimiques*, p. 199, Paris. 1925.

WASHBURN, *les Principes de la chimie physique* (Traduction H. Weiss et W. A. Noyes), p. 432-470, Paris, 1925.

Le lecteur pourra consulter, avec fruit, ces divers ouvrages; en particulier, ceux de langue française.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 JUIN.

Présidence de M. COPAUX, *vice-président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. A. CADET, W. N. BOJOVSKY, A. A. VANSCHEIDT, et Mlle T. TEMNIKOFF.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. SALKIND, professeur à l'Institut de Médecine, Kanal Gribojedoff 34, log. 12, à Leningrad, présenté par M. Al. FAVORSKY et Mme ZALESSKY-KIBARDINE.

Le LABORATOIRE DE CHIMIE DU LYCÉE DE BORDEAUX, présenté par MM. G. DUPONT et G. VIARD.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Physiologie de la voix à l'usage des chanteurs et des orateurs, par Marage (Gauthier-Villars et Cie, éditeurs).

Le principe de symétrie et ses applications, par F.-M. Jaeger, traduction de P. Gérald et J. Chevrier (Gauthier-Villars et Cie, éditeurs).

Deux plis cachetés ont été déposés par M. Victor BOULEZ, à la date du 23 juin 1925.

M. le Président a reçu une lettre de condoléances de M. ZELINSKY et une de M. VOROSTZOFF à l'occasion de la mort de A. HALLER.

Le Comité de la Fondation Van't Hoff nous prie de communiquer ce qui suit :

Cette fondation, établie à Amsterdam et gérée par l'Académie royale des Sciences, a pour but d'allouer, tous les ans avant le 1er mars, sur les revenus de son capital, des subventions aux travailleurs dans le domaine de la chimie pure et appliquée. Ceux qui désirent concourir pour une subvention sont priés d'adresser leur demande à la Commission chargée de classer les demandes et d'accorder les subventions.

Cette Commission est actuellement composée comme suit : A.-F. Holleman, président; F.-M. Jaeger; A. Smits; J.-P. Wibaut, secrétaire. Elle peut s'adjoindre, pour la durée d'une année, encore d'autres membres, pour l'aider dans l'appréciation des demandes

Les noms de ceux à qui une subvention sera accordée seront publiés. Il sont priés de présenter quelques exemplaires de leur travail à la Commission. Pour le reste ils sont absolument libres de choisir le mode et le lieu de la publication de leurs recherches, pourvu qu'il soit mentionné qu'elles ont été faites avec l'appui de la « Fondation Van't Hoff ».

Les sommes disponibles en 1926 sont d'environ 1400 florins. Les demandes devront être adressées, sous pli recommandé, à : Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen; bestemd voor de Commissie van het « Van't Hoff-fonds », Trippenhuis, Kloveniersburgwal, Amsterdam. Elles devront être reçues avant le 1er novembre 1925. La Commission tient à être renseignée à fond sur les titres que le demandeur peut faire valoir à une subvention et sur le but auquel celle-ci est destinée; le montant de la somme demandée devra être indiqué formellement.

Ethers-oxydes d'hydrates de cétones.

M. Bougault expose ses recherches nouvelles sur un composé présentant, entre autres, la fonction éther-oxyde d'hydrate de cétone et auquel il attribue la formule :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)\text{-}CO^2H$$

(I) $$\qquad\qquad | \\ O \\ |$$

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)\text{-}CO\text{-}NH^2$$

Les dérivés obtenus à partir de ce composé confirment cette formule.

M. Bougault a obtenu, comme terme ultime des transformations du composé (I), l'acide benzylphényléthylsuccinique :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H$$
$$|$$
$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H$$

composé non signalé jusqu'ici et dont il a réalisé la synthèse.

Cette note sera développée dans le *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 10 JUILLET 1925.

Présidence de M. G. André, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Salkind, Le Laboratoire de chimie du lycée de Bordeaux.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Lomüller, directeur commercial aux Etablissements Poulenc frères, présenté par MM. C. Poulenc, et E. Fourneau.

M. Tsoï-Naï-Chow, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, 6, rue du Docteur-Roux, à Montpellier, présenté par MM. Godchot et Carrière.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Edification de la série paracyménique à partir de l'alcool isopropylique, thèse de doctorat ès sciences de M. L. Bert.

L'hydrogénation catalytique dans le vide, thèse de doctorat ès sciences de M. R. Escourrou.

L'odorat, de M. Zwaardemaker (G. Doin, *éditeur*).

Un pli cacheté a été déposé par MM. Conduché et Germain, à la date du 8 juillet 1925.

Sur de nouveaux anesthésiques locaux dérivés de la benzhydrylamine.

M. Fourneau, au nom de M. Tiffeneau et au sien, expose les résultats des recherches qu'ils ont effectuées avec la collaboration de MM. Orékhoff, Sallé et Torrès, sur les dérivés monoalcoxylés et dialcoxylés de la benzhydrylamine, dérivés qui sont tous doués de propriétés anesthésiques locales.

Ces dérivés appartiennent aux trois séries suivantes :

(I) $RO-C^6H^4-CH-(NH^2)-C^6H^5$

(II) $(CH^3O)^2-C^6H^3-CH(NH^2)-C^6H^5$

(III) $(CH^3O)-C^6H^4-CH(NH^2)C^6H^4(OR)$

L'étude de l'action anesthésique de ces divers produits sur la cornée du lapin, d'après la méthode de M. Régnier a conduit aux conclusions suivantes :

Influence de la position. — Dans la série I, les dérivés *méta* sont de 2 à 8 fois plus actifs que les dérivés *ortho* et *para*.

Influence du nombre d'atomes de carbone. — Dans la série I et dans la série III, le pouvoir anesthésique croît régulièrement avec le nombre d'atomes de carbone du radical R. En série I, pour $R=nC^4H^9$, le pouvoir anesthésique est 34 fois plus actif que pour $R=CH^3$.

Influence de la ramification. — Dans la série I, les composés dans lesquels R est un propyle normal ou un butyle normal sont environ 2 fois plus actifs que ceux qui contiennent les radicaux isopropyle et isobutyle.

Influence de la disubstitution. — Les produits de la série III se rapprochent plus ou moins de ceux de la série I ; ceux de la série II sont moins actifs et plus toxiques.

Influence de la solubilité dans l'eau. — Il semble n'exister aucun rapport entre la solubilité dans l'eau des chlorhydrates de benzhydrylamines alcoxylés et leur pouvoir anesthésique.

Etudes de corps organiques au moyen des rayons X.

M. Jean-Jacques TRILLAT expose ce qui suit :

Les travaux de Müller, Shearer, Piper, Gibbs, montrent que de nombreux corps organiques à longue chaîne (acides gras, carbures, alcools, cétones, etc.), fondus ou pressés sur du verre, s'orientent de façon à présenter aux rayons X une série de plans réticulaires à grande équidistance. La méthode du cristal tournant permet d'enregistrer photographiquement des spectres qui prouvent que ces équidistances croissent régulièrement avec le nombre des CH^2 de la chaîne et peuvent servir à caractériser ces substances.

L'auteur a repris ces travaux et les a complétés dans deux directions différentes :

a) Côté physique : étude des facteurs qui influent sur l'orientation; orientation par le verre, les supports cristallisés ou amorphes, les métaux, — étude physique des spectres.

b) Côté chimique : étude de nouveaux corps, étude de mélanges, applications analytiques.

a) ÉTUDES PHYSIQUES.

L'auteur étudie l'action d'orientation du verre, des cristaux et des corps amorphes, des métaux, sur les acides gras saturés.

1° *Verre.* — Les facteurs qui ont la plus grosse influence sur l'orientation sont :

a) Humidité de la lame. — Peut empêcher l'orientation de se faire par suite de l'interposition d'une couche d'eau entre le verre et l'acide gras.

b) Basicité ou acidité de la lame. — La basicité favorise l'orientation, l'acidité la contrarie.

c) Epaisseur de la couche d'acide. — L'orientation étant localisée dans les premières assises ne se fait plus sentir après une certaine épaisseur, d'où différences dans les spectres.

b) Vitesse de cristallisation. — Trop rapide, elle empêche l'orientation des molécules qui sont figées et immobilisées au hasard, en donnant une structure confuse.

2° *Cristaux et corps amorphes.* — On constate ici aussi des différences légères suivant la nature chimique du support.

3° *Métaux.* — On obtient dans de nombreux cas (Pb, Sn, Bi, Fe, Cu), en plus du spectre de l'acide pur, un spectre caractérisant le savon formé au contact de la lame, et qui s'est aussi orienté. La méthode permet d'avoir des renseignements sur la structure des savons, l'affinité d'un acide pour un métal; elle permet en outre l'étude des acides liquides à la température ordinaire (acétique, butyrique, etc.) par la simple radiographie de la couche d'attaque formée.

L'interprétation physique des spectres d'acides gras et la considération des intensités des différents ordres sont un moyen de connaître la façon dont se groupent les molécules; en particulier,

les acides gras formeraient des couches d'égale épaisseur entre lesquelles se trouvent deux molécules opposées; les éthers, les carbures, les diacides, au contraire, ne comporteraient qu'une seule molécule entre 2 couches consécutives.

L'obtention de corps à très grande distance réticulaire et possédant un bon pouvoir réflecteur (acide mélissique sur plomb — 86 Å) pourra servir à l'étude des rayons mous et doit permettre de réaliser une jonction directe, par spectrographie, entre les rayons X et l'extrême ultra-violet.

b) Études chimiques.

1° *Les acides gras saturés* ont fourni, à l'aide d'une technique spéciale, des spectres très fins permettant des mesures précises. Les chiffres trouvés concordent avec ceux de Shearer et Müller, en étant cependant légèrement supérieurs; l'auteur a pu étendre les mesures jusqu'aux acides à poids moléculaire très élevés (C^{25}, C^{27}, C^{31}) et montrer que les acides pairs et les acides impairs étaient représentés par deux droites différentes, ce qui concorde avec les différences existant entre les deux séries.

2° *Les diacides* ont fourni des spectres plus faibles, montrant également un accroissement de la distance réticulaire avec le nombre des CH^2 de l'ordre de 2 Å pour 2 CH^2 ajoutés. On a constaté ici aussi des différences importantes entre les acides à nombre pair et impair d'atomes de carbone, qui se retrouvent dans les points de fusion et les propriétés chimiques. Il serait plus facile de fixer ou de retrancher 2 CH^2 à une chaîne qu'un seul.

3° *Les savons* des acides gras, obtenus par l'action de l'acide sur une lame de plomb, donnent des spectres très intenses, caractérisant à la fois le savon et l'acide employé. La variation de la longueur de la chaîne en fonction du nombre des CH^2 est très régulière. et a pu être vérifiée depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide en C^{31}. On a pu mesurer ainsi les plus grandes distances réticulaires qui aient jamais été observées (jusqu'à 86 Å), vérifier très rapidement, avec un double contrôle, les formules de certains acides et établir la constitution de quelques autres (acide daturique C^{17} — acide arachidique C^{23}); enfin, ou a pu également rendre visible, par la photographie, l'oxydation des acides oléique et linolénique.

4° *Les graisses et les cires* s'orientent également sur lames de verre et fournissent de bons spectres. L'étude de leurs distances réticulaires permettra d'apporter des renseignements intéressants sur leur structure, et pourra aussi servir à leur reconnaissance qualitative. On été étudiées : l'huile de soja hydrogénée, la lécithine, le blanc de baleine, la cire de Chine, un margarate de glycéryle, etc. Le spectre de ce dernier a, en particulier, permis de montrer que l'acide margarique était un mélange des acides palmitique (C^{16}) et stéarique (C^{18}). La méthode est donc susceptible de rendre de grands services pour l'analyse et l'identification de nombreux corps organiques.

Éthers-oxydes d'hydrates de cétones.

M. Bougault continue ses recherches sur la fonction éther-oxyde d'hydrate de cétone et notamment sur le composé (I) :

$$
\text{(I)}\qquad
\begin{array}{l}
C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)\text{-}CO^2H \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\quad O \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)\text{-}CONH^2
\end{array}
$$

Celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique, en solution acétique, donne par perte de CO^2, H^2O et hydrolyse de la fonction amide, deux lactones isomères $C^{19}H^{18}O^3$, représentées provisoirement par la même formule :

$$
\begin{array}{l}
C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \quad \diagdown \\
\qquad\qquad\qquad\quad O \quad\; O \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \quad \diagup \\
C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH = C\text{-}CO
\end{array}
$$

L'une d'elle fondant à 120° ne correspond pas à un acide-alcool stable ; elle se décompose à chaud par les alcalis dilués en aldéhyde phénylpropionique et acide benzylpyruvique.

L'autre, fondant à 82°, donne, par hydrolyse alcaline, un acide-alcool stable (II) fondant à 142°. Cet acide, subit, sous l'action des acides,

$$
\text{(II)}\quad
\begin{array}{l}
C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\quad O \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH = C\text{-}CO^2H
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{l}
C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H
\end{array}
\quad\text{(III)}
$$

une curieuse isomérisation ; il se convertit en un acide bibasique (III) ; l'acide benzylphényléthylsuccinique (P. F. 125°), stéréoisomère de l'acide fondant à 170°, obtenu par une toute autre voie à partir du même corps (I) et dont la synthèse a été réalisée ainsi que je l'ai indiqué dans ma précédente communication.

Ces faits seront développés dans un mémoire qui paraîtra au *Bulletin*.

Sur les pertes de rendement dans la préparation des magnésiens, par A. Job, R. Reich et M. Dubien.

M. Job expose les résultats d'une étude sur le dégagement gazeux qui accompagne la préparation des magnésiens éthylés. La cause de ce dégagement (éthane + éthylène) doit être rapportée à l'action de l'alcoylhalogène sur le magnésien déjà formé. Et la quantité de gaz obtenue au cours de la réaction révèle précisément la perte de rendement. Ce qu'il convient surtout de noter c'est que la réaction entre le magnésien et l'alcoylhalogène (observée pour la première fois par M. Jolibois) est, pour ainsi dire, nulle en l'absence des impuretés du magnésium, et qu'elle est vivement catalysée par le fer et par le cuivre. Les mêmes observations s'appliquent d'ailleurs à la réaction d'un arylhalogène sur le magnésien phénylé.

Le dosage des magnésiens éthylés a été soumis dans le laboratoire de M. Job à un contrôle attentif par différentes méthodes. Le dégagement gazeux au contact de l'eau, compté en éthane, a été pris jusqu'ici comme étalon par les divers auteurs. En réalité, il donne certainement des résultats trop forts, car dans le gaz dégagé on trouve toujours de l'éthylène. Ainsi s'explique, en partie, le déficit que semble donner pour les magnésiens la méthode à l'iode. Ce déficit, d'ailleurs constant, est de 4 0/0 environ. La méthode acidimétrique, au contraire (telle que la préconisent Gilman et ses collaborateurs), donne toujours des résultats par excès, excès variable qui est voisin de 5 0/0 dans le cas le plus favorable.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 19 JUIN 1925.

Présidence de M. P. JOB, *vice-président.*

Sur la fluorescence de la fisétine à la lumière de Wood. Applications; par L. MEUNIER et A. BONNET.

L'examen à la lumière de Wood de coupes fraîches des divers végétaux tannants montre que, seuls, les bois de Québracho Colorado et de Tizérah sont fluorescents, et cette fluorescence est d'un jaune vif très intense; elle disparaît par oxydation (coupes anciennes).

Les solutions d'extraits, sulfités ou non, de Québracho ou de Tizérah sont très peu fluorescentes, mais si l'on y plonge un support convenable, ce dernier acquiert une belle fluorescence variable avec la nature du support :

Jaune vif intense sur papier-filtre ou coton;

Jaune clair intense sur laine;

Blanc jaunâtre intense sur soie de viscose;

Jaune vif intense sur acétocellulose.

La sensibilité de la réaction est telle que l'on décèle 10 milligrammes d'extrait de Québracho à 30° Bé dans 100 cc. d'eau

Les non-tanins obtenus par détannisation au moyen de la poudre de peau rendent également fluorescents les supports ci-dessus.

Les laques métalliques obtenues avec les extraits de Québracho ou de Tizérah sont dépourvues de toute fluorescence; ainsi que les parties mordancées de bandes de Mulhouse plongées dans les extraits considérés.

Les auteurs ont pu montrer que la fluorescence était due à la fisétine découverte par Perkin et Gunneil dans le Québracho, non encore signalée dans le Tizérah, et abondante dans le bois de Fustet.

Comme applications :

1° On peut reconnaître la présence de Québracho ou de Tizérah

dans un mélange d'extraits pyrogalliques et catéchiques quelconque, par immersion d'un morceau de papier-filtre dans l'extrait dilué et examen à la lumière de Wood;

2° On peut rechercher si le Québracho a été employé pour le tannage d'un cuir en faisant le même essai sur le liquide provenant de l'épuisement du cuir à l'eau. Les tannages rapides étant toujours pratiqués avec emploi de Québracho, on a ainsi le moyen de caractériser le tannage lent à l'écorce de chêne pur.

M. Locquin, au nom de M. Heilmann et au sien, met la Société au courant des faits déjà succinctement relatés dans les *C. R.* (1925-180; p. 1757-1760) et qui sont relatifs aux recherches effectuées en vue d'obtenir des dérivés cristallisés de quelques pyrazolines du type général :

$$\begin{array}{l} R\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}R' \\ \;|\;\; {}^5 \quad {}^4 \quad {}^3 \| \\ \;|\;\; {}^1 \qquad\;\; {}^2 \| \\ NH\text{———}N \end{array}$$

De bons résultats ont été obtenus par l'emploi du *chlorure de l'acide benzène-sulfonique*, et mieux encore par celui du *chlorure de l'acide para-bromo-benzène-sulfonique*, qui, à froid et en présence de pyridine, donnent respectivement les dérivés benzène-sulfoné et para-bromo-benzène-sulfoné correspondants, lesquels généralement cristallisent bien, mais dont le point de fusion n'est pas toujours très concluant, car, par chauffage à l'étuve, il se produit souvent une modification qui entraîne une élévation du point de fusion.

Les mêmes auteurs ont également fait réagir à froid le cyanate de potasse pulvérisé sur des solutions *acétiques* de diverses pyrazolines. Ce traitement, que personne ne semble avoir mis à profit jusqu'à présent, fournit intégralement les *urées* correspondantes conformément au schéma :

$$\begin{array}{l} R\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}R' \\ \;| \qquad\qquad\;\; \| \\ NH\text{———}N \end{array} + CNOH = \begin{array}{r} R\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}R' \\ | \qquad\qquad\;\; \| \\ NH^2\text{-}CO\text{-}N\text{———}N \end{array}$$

Les urées ainsi obtenues sont des bases se prêtant parfaitement à la caractérisation des pyrazolines, car elles sont généralement bien cristallisées et possèdent des points de fusion très nets.

D'autre part, par ébullition avec les acides étendus, on peut en régénérer les pyrazolines dont elles dérivent.

Par contre, les solutions alcalines diluées sont sans action sur elles.

Enfin, par action du chlorure de benzoyle en présence de pyridine, à la température du bain-marie, on peut les transformer eu dérivés di-benzoylés généralement peu solubles dans l'éther et possédant un point de fusion assez élevé.

Par leur mode d'obtention et par leur constitution, les urées décrites par MM. Locquin et Hilmann constituent des bases tria-

zotées nouvelles. Toutefois, quelques termes analogues avaient déjà été obtenus différemment. Par exemple, l'urée :

```
(CH³)²=C-CH²-C-CH³
          |     ||
NH²-CO-N———————N
```

(formée à partir de la pyrazoline provenant elle-même de l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'oxyde de mésityle) se trouve être identique à la base de Scholtz dont la composition correspond à $C^7H^{13}ON^3$, mais dont la constitution était jusqu'alors controversée. Cette base qui fond à 129°, prend naissance, comme on sait, à côté de la semi-carbazone normale, dans l'action de la semi-carbazide sur l'oxyde de mésityle (Rupe et Kessler, *D. Ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 4503 ; Wilson et Heilbron, *J. Chem. Soc.*, t. **103**, p. 377.)

D'autre part, M. Maire (*Bulletin de la Société chimique*, 1908, t. **3**, p. 278) a déjà signalé que l'action du chlorhydrate de semi-carbazide en présence d'acétate de sodium sur les cétones β-chloréthylées CH^2Cl-CH^2-CO-R (dans lesquelles $R=CH^3, C^2H^5, C^3H^7$) donne naissance à des composés du type :

```
       CH²-CH²-C-R
       | 5   4  3||
       |        ||
       |1      2||
NH²-CO-N————————N
```

qui ne diffèrent des urées ci-dessus mentionnées que par ce fait qu'elles ne sont pas substituées en position 5.

Etude spectrographique de quelques complexes mercuriques.

M. P. Job a appliqué la méthode spectrographique décrite précédemment à l'étude de la formation des complexes mercuriques halogénés. Contrairement aux indications de Shibata et de ses collaborateurs, il ne semble pas que cette méthode permette de fixer la formule des complexes chloromercuriques en solution. Au contraire, on peut montrer l'existence des ions complexes $HgI^{4=}$ et $HgBr^{4=}$. Ces deux complexes se forment par double décomposition à partir du chlorure mercurique selon la réaction :

$$HgCl^2 + 4KBr \rightleftarrows /HgBr^4/K^2 + 2KCl$$

La constante de loi d'action de masse correspondant à cette réaction :

$$k = \frac{C_{HgCl^2} \times C^4_{KBr}}{C_{HgBr^4K^2} C^2_{Cl}} \quad \text{est égale à } 1,5 \times 10^{-5} \text{ environ}$$

Dans le cas de l'iodure, elle est égale à 10^{-8} environ.

L'action du bromure de potassium sur le sulfate ou le nitrate mercurique se produit en deux phases : 1° Formation pratiquement

complète de $HgBr^2$; 2° formation du complexe selon la réaction .

$$HgBr^2 + 2KBr \rightleftarrows /HgBr^4/K^2$$

$$\text{avec } k = \frac{C_{HgBr^2} \times C^2_{KBr}}{C_{HgBr^4K^2}} = 1,6 \times 10^{-6} \text{ environ}$$

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 9 JUIN 1925.

Présidence de M. MOITESSIER, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Partage du chlorure ferrique entre l'eau et l'éther; par M. A. TIAN.

D'après la loi des phases le rapport des concentrations des solutions d'un même corps dans deux solvants non miscibles doit avoir, lorsque le système est en équilibre, une valeur fixe, à une température et sous une pression données. Ce rapport fixe peut être, en outre, indépendant des concentrations. Cela se présente si les solutions sont étendues, si la forme moléculaire du coprs dissous est la même dans les deux solutions et si les solvants sont sans action l'un sur l'autre. En général il n'en est pas ainsi et le coefficient de partage est une fonction de la concentration.

M. de Kolossowski, dans un travail récent (*Bull. Soc. chim.*, t. **32**, p. 372), a déterminé expérimentalement dans un certain nombre de cas les expressions algébriques donnant le coefficient de partage en fonction de la concentration. Avec du perchlorure de fer dissous dans l'eau et l'éther, ses expériences ont donné des résultats anormaux, impossibles à représenter, comme dans ses autres expériences, par des formules algébriques tout au moins des formules simples.

L'auteur attribue ce fait à l'incertitude des données expérimentales relatives aux faibles concentrations, attendu que la détermination des très faibles quantités de sel ferrique contenues dans la couche éthérée comporte de grandes difficultés.

Une cause d'erreur, à laquelle l'auteur ne s'est pas arrêté et qui est de nature à altérer beaucoup ses résultats, est due à l'hydrolyse du sel ferrique. M. de Kolossowski a, en effet, déterminé la concentration des solutions en dosant le fer *global* par le permanganate (après réduction par le zinc et l'acide sulfurique), et calcul de la quantité correspondante de chlorure ferrique. Or, il s'en faut probablement de beaucoup qu'en solution aqueuse tout le fer soit à cet état. Toute solution ferrique contient, en effet, à côté du sel non hydrolysé en équilibre avec ses ions, une proportion plus ou moins grande d'hydrate métallique colloïdal et d'acide chlorhy-

drique. La richesse en hydrate de fer n'est, d'ailleurs, pas seulement fixée par la valeur de la concentration du sel dissous, mais encore par l'âge de la solution et son histoire thermique, car la décomposition hydrolytique d'un sel dont la base est insoluble dépend de l'évolution de l'hydrate colloïdal (Wagner, *Monatshefte*, t. **54**, p. 95 et 931, 1913; Tian, *Journ. Phys. Chim.*, t. **19**, p. 190, 1921). Il est, par suite, impossible de calculer dans chaque cas la proportion réelle de $FeCl^3$ existant dans les solutions de M. de Kolossowski et de rétablir ses calculs, l'auteur n'ayant pas indiqué les intervalles de temps écoulés entre les dissolutions et ses mesures, ainsi que les traitements thermiques de ses solutions. On ne peut donc que signaler une cause d'erreur qui a vraisemblablement entaché beaucoup ses résultats.

Contribution à l'étude de l'action des halogènes et du peroxyde d'azote sur les bases de Schiff; par M. TURCAN.

1° L'action de l'eau sur les bromures des bases de Schiff donne naissance, suivant les cas, à des aldéhydes bromées, à des bromamines ou à des amines bromées dans le noyau (cf. *Bull.*, mai 1925). M. Turcan a, sous la direction de M. Berg, étudié la décomposition, au contact de l'eau, des bromures de benzylidène-*p*-bromaniline, et du benzylidène-α-naphtylamine, qui fournissent de l'aldéhyde benzoïque, et un bromhydrate d'*o*-*p*-dibromaniline ou de bromo-4-α-naphtylamine.

Le bromure d'amylidène-amylamine donne, par contre, du bromhydrate d'amylamine et de l'aldéhyde valérique bromée, reconnaissable à sa teneur en brome et à la production par oxydation ménagée de l'acide correspondant.

Ont été décrits : isobutylidène-*p*-bromaniline; bromures de benzylidène-*p*-bromaniline, de benzylidène-α-naphtylamine et d'isobutylidène-*p*-bromaniline.

2° Les iodures de benzylidène-*p*-bromaniline et du benzylidène-α-naphtylamine sont également décrits. Alors que le premier, au contact de l'eau tiède, perd très facilement son iode en régénérant l'aldéhyde et la *p*-bromaniline, le second se comporte à l'image du bromure avec formation de C^6H^5–CHO et d'un iodhydrate d'iodo-α-naphtylamine; cette dernière base fond à 197-200° en se décomposant.

Le passage de l'iode dans le noyau semble donc être plus difficile que celui du brome : l'iode est impuissant à se fixer en ortho, lorsque la position para est occupée.

3° L'action du peroxyde d'azote sur l'isobutylidène-aniline, la benzylidène-*p*-bromaniline et la benzylidène-α-naphtylamine est conforme à son action sur la benzylidène-aniline étudiée par M. Berg (*Bull.* t. **34**) et donne naissance à l'aldéhyde et à un nitrate de diazobenzène, de diazo-*p*-bromobenzène ou de diazo-α-naphtalène, dont la combinaison avec le β-naphtol donne les azoïques correspondants.

Le peroxyde d'azote réagit sur la benzylidène-isobutylamine et la benzylidène-benzylamine avec production d'un composé d'addition

qui, surtout dans le premier cas, se décompose au sein du benzène en dégageant de l'azote et de l'aldéhyde benzoïque, et en laissant un corps jaune qui est probablement un dérivé nitré. Cette étude est inachevée.

4° L'action du chlorure et du sulfate acide de nitrosyle sur la benzylidène-aniline donne, de même, naissance au chlorure et au sulfate acide de diazobenzène.

L'action des composés du nitrosyle sur les bases de Schiff est donc analogue à une diazotation, et semble se ramener au schéma suivant :

$$R\text{-}CH{=}N\text{-}R' + O{=}N\text{-}\vdots\text{-}O\text{-}N\begin{smallmatrix}{\nearrow}O\\ {\searrow}O\end{smallmatrix} \longrightarrow R\text{-}\overset{\overset{\displaystyle NO^3}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{\displaystyle O{=}N}{|}}{N}\text{-}R'$$

$$R\text{-}\overset{\overset{\displaystyle NO^3}{|}}{CH}\text{-}\vdots\text{-}\underset{\underset{\displaystyle O{=}\vdots{=}N}{|}}{N}\text{-}R' \longrightarrow \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{R\text{-}CH} + \overset{\overset{\displaystyle NO^3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle N}{|||}}{N}}\text{-}R'$$

Etude spectrographique de quelques autunites ; par M. Karl.

Dans le phosphate d'urane et de chaux naturel, l'alcalino-terreux peut être remplacé par le baryum et même le strontium. C'est le cas des échantillons provenant de Madagascar, alors que ceux de France, de Portugal et du Tonkin sont essentiellement calciques.

Ainsi un échantillon bien séparé de gangue, provenant d'un gisement situé à 10 km. d'Antsirabé, a donné les résultats suivants :

Urane......	Dominants.	Strontium..	Par ordre d'importance.
Baryum....		Calcium....	
Phosphore..		Sodium	

Plomb......	A l'état de traces.
Cuivre	
Lithium	

C'est donc une variété d'urano-circite contenant du strontium.

Assemblée générale de la Pentecôte 1925

VENDREDI 29 MAI 1925.

Comme de coutume, le programme de la réunion comportait une Conférence et un Banquet.

1° *Conférence.* M. Parravano, professeur à l'Université de Rome, nous entretint, dans la grande salle de la Société d'Encourage-

ment, de la question des *Alliages quaternaires*, question dans laquelle la plupart des recherches sont l'œuvre personnelle du Conférencier.

2° *Banquet*. Il eut lieu à 19 h. 1/2 dans les salons de l'Hôtel Lutetia.

Les groupements industriels amis de la Société Chimique (Compagnie nationale des matières colorantes, Etablissements Kuhlmann, Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, Etablissements Poulenc, Maison de Laire, Société chimique des Usines du Rhône) avaient renouvelé leur geste généreux de l'an passé, permettant ainsi à un certain nombre de jeunes travailleurs des laboratoires scientifiques et industriels de participer au Banquet.

Assistaient au banquet : M. le professeur PARRAVANO, de l'Université de Rome, Mlle GLEDITSCH, professeur à l'Université de Christiania, M. le professeur JONESCU, M. le professeur MINOVICI, M. le professeur PATTERSON, M. le professeur TITOFF, M. le professeur SEIDELL, M. le professeur GIORDANO, M. FAURE, président de la Chambre Syndicale des produits pharmaceutiques, M. ETIENNE, vice-président de la Société de Chimie industrielle, M. JOB, vice-président de la Société de Chimie-Physique, M. DEMOUSSY, président de la Société de Chimie biologique, M. le Dr POTTEVIN, sénateur, président de la Société des Chimistes-Experts, M. BUÉ, représentant l'Association des Chimistes de distillerie et de sucrerie; M. ABOULENC, Mlle AMAGAT, MM. G. ANDRÉ, E. ANDRÉ, AUGER, Mlle AUVRAY, MM. BADOCHE, BALACEANO, BAUDE, BAUER, BAYLOCQ, BÉCHÉ, Mlle BENOIT, MM. G. BERTRAND, BERCHET, BILLON, BLANC, CASSAL, CHAUDRON, CUAUX, CHEVRIER, Mlle CLERGEOT, MM. COPAUX, CORNILLOT, Mlle DAMRONICEANU, MM. DAMIENS, DAVID, DELANGE, DENIS, DETŒUF, DONATI, DUBIEN, Mlle DUCHESNE, MM. DUBRISAY, DUFRAISSE, EMDERLIN, FRÉJACQUES, FLEURENT, FOURNEAU, FROSSARD, GALAIS, GÉRARD, Mlle GIBERT, Mlle GRANDPERRIN, MM. GUILLOT, HOUGHTON, JACQUÉ, JACQUIER, JACQUILLAT, JAVILLIER, DE KAP HERR, E. DE LAIRE, F. DE LAIRE, Mlle LANDRU, M. LEBEAU, Mlle LÉVY, MM. LEPAPE, LE BEL, LINDET, MACHEBŒUF, MARIE MARMASSE, MARQUIS, MATIGNON, MARTINET, Mme MARTINET, MM. MAVREDIN, MAZZETTI, A. MEYER, R. MEYER, MILLIOTIS, Mlle MONTAGNE, MM. Ch. MOUREU, H. MOUREU, NAKAMOURA, PALFRAY, PERPÉROT, C. POULENC, PIAUX, PIERRAIN, PORIETZEANU, Mme RAMART, MM. RICARD, RICHARD, ROLLIN, SAINT-MAXEN, SAINT-RAT, SILBERSTEIN, SUTZA, TIFFENEAU, TRÉFOUEL, Mme TRÉFOUEL, MM. VALETTE, VALEUR, VILLEMART, WAHL.

Les discours suivants ont été prononcés :

Discours de M. Ch. MOUREU, président de la Société chimique de France :

Mes chers Collègues,

L'année écoulée depuis notre dernière réunion générale a été marquée, pour la Société Chimique, d'évènements que vous avez tous présents à l'esprit.

En décembre, nous avons célébré le cinquantenaire de la constitution

tution de la Stéréochimie, et vous vous souvenez de la belle solennité où furent glorifiés, à travers la mémoire du génial précurseur Louis Pasteur, en présence des plus hauts représentants de nos pouvoirs publics et de nombreux corps savants de tous les pays du globe, notre cher et illustre doyen Achille Le Bel, et, rétrospectivement, le grand hollandais Van t'Hoff.

Pourquoi faut-il que cette fête de la Science ait eu des lendemains si douloureux? A peine quelques semaines avaient-elles passé, que nous voyions s'éteindre, après des années d'une santé chancelante, mais néanmoins ayant travaillé jusqu'à son dernier souffle, Léon Maquenne, qui s'était rangé par ses recherches si originales parmi les chimistes les plus pénétrants de notre époque. Et nous voici encore sous le coup d'un autre grand deuil, avec la perte d'Albin Haller. Auteur, lui aussi, d'importantes découvertes, mort également, et comme il le méritait, sur la brèche, son nom restera attaché, en dehors de son œuvre proprement scientifique, à la croisade, poursuivie durant un demi-siècle, de l'union étroite entre l'industrie et la science, de la collaboration permanente entre le laboratoire et l'usine. Maquenne, Haller! communions ici dans le souvenir de ces deux hommes, chez qui le culte de la science trouva toujours son stimulant dans la passion du bien public. L'exemple qu'ils nous laissent est magnifique. Promettons-nous de l'imiter.

Le rôle des chimistes, certes, est considérable dans la société actuelle. C'est à la chimie que, pour une grande part, il appartient, en multipliant les productions, de réparer les désastres du grand cataclysme mondial, et, en créant de nouvelles richesses, d'apaiser les luttes de classes et même les luttes de races. La Société Chimique de France, si justement réputée comme un des principaux foyers de labeur scientifique dans le monde, mesure toute l'étendue de ses devoirs et de ses responsabilités. J'ose dire que ses efforts, vraiment méritoires, sont couronnés d'un plein succès. Une assistance nombreuse se presse à toutes nos séances, où chacun est assuré de venir accroître, dans des domaines variés, son bagage de connaissances; et de toutes parts, en outre, nous sont adressés des mémoires originaux, dont les auteurs sollicitent la publication dans notre Bulletin. Ce sont là des signes non équivoques de la vitalité de notre Société.

Vous savez quels soins attentifs nous donnons à la documentation bibliographique, aussi indispensable au chercheur original que l'est la balance ou le thermomètre. Mais combien lourde et difficile est cette partie de notre tâche. En dépit des encouragements de l'État, en dépit du sacrifice que nous nous sommes imposé en élevant le taux de notre cotisation, en dépit des efforts de compression que dans leur dévouement ne cessent de déployer nos rédacteurs, sans parler d'un sévère esprit d'économie qui règne dans nos services, le cadre trop étroit de notre budget cède sous la poussée des besoins.

Par bonheur, il arrive de loin en loin que quelque personnalité, collective ou individuelle, éclairée sur ce que représente de force et d'avenir pour le pays un corps scientifique comme le nôtre, nous

apporte une aide généreuse. On dit que les mauvaises actions sont contagieuses; soit, mais les bonnes le sont aussi. Sans entrer ici dans des précisions qui pourraient être indiscrètes, je tiens à souligner l'intérêt toujours croissant que portent les chefs d'industrie à la Société Chimique de France, dont ils jugent la prospérité nécessaire à la prospérité de l'industrie elle-même. Au surplus ne suffit-il pas, à cet égard, de jeter les yeux sur cette superbe réunion, qui, aujourd'hui encore, est en grande partie, l'œuvre de MM. Frossard, Grillet, de Laire, Poulenc et Thesmar, où ils ont voulu rapprocher les travailleurs de nos laboratoires de ceux de leurs usines dans un commun attachement à celle de nos Sociétés de Chimie qui est la mère et le centre de toutes les autres, pour avoir une preuve vivante d'une volonté réfléchie? Ah! quelle joie est la nôtre de voir autour de nous tant de jeunes collègues, espoir de la Chimie française, espoir de la Patrie!

Soyez remerciés, Messieurs les Industriels, mais, plus encore, soyez félicités pour votre clairvoyance. C'est de toute mon âme que je lève mon verre en votre honneur.

Je bois aussi à nos hôtes. Et, parmi eux, je bois tout spécialement à notre éminent conférencier de ce jour, à notre confrère latin, ou, pour mieux dire, à notre frère latin, le professeur Parravano, digne continuateur, à la direction de l'Institut de Chimie de l'Université de Rome, de Cannizzaro et de Paterno, dont le savant et lumineux exposé, écho de ses travaux et de ses études personnelles, est assuré, auprès des nombreux lecteurs de notre Bulletin, d'un grand et légitime succès. Et je suis heureux d'avoir, dans ce toast tout amical, à associer au professeur Parravano M[lle] Gleditsch, M. l'ingénieur Donati, MM. les Professeurs Giordani, Jonesco, Mazzetti, Patterson, Seidell, Titoff.

Je bois à nos collègues des Sociétés fédérées avec la nôtre qui ont bien voulu répondre à notre appel : MM. Demoussy, Etienne, Job, Lindet, Pottevin, ainsi qu'à M. Faure, président du syndicat des fabricants de produits pharmaceutiques, ami fervent, lui aussi, de la Société Chimique.

Mes chers amis, je lève mon verre à vous tous.

Discours de M. Parravano, professeur à l'Université de Rome :

Mesdames, Messieurs,

C'est pour moi un titre de grand honneur de parler dans cette réunion, et de pouvoir ainsi exprimer de vive voix toute l'admiration que les jeunes chimistes italiens éprouvent, de même que leurs devanciers, pour la chimie et les chimistes français.

Cette réunion, imposante par le nombre et la valeur des personnalités qui la composent, est sans doute l'expression vivante de l'essor grandiose de la chimie française d'aujourd'hui, qui, par ses découvertes admirables et ses progrès incessants, garde au premier rang la tradition immortelle créée par Lavoisier.

Les chimistes français, toujours à l'avant-garde pour leurs conceptions théoriques, pour la hardiesse de leurs initiatives et

enfin pour leurs applications pratiques, excitent, aujourd'hui comme hier et comme toujours, l'admiration du monde entier.

Partant, avec un vif enthousiasme et avec une profonde et sincère admiration, au nom aussi de la Société chimique d'Italie, je salue ce soir la Société chimique de France et les hommes éminents qui la composent.

L'accueil que vous avez bien voulu me faire m'a vivement touché, et je vous remercie vous tous de grand cœur pour la cordiale amitié que vous avez voulu me témoigner dans cette journée.

Mais c'est particulièrement à vous, Monsieur le Président, que je dois adresser des remerciements affectueux.

Le charme qui se dégage de votre haut esprit qui vous place parmi les chimistes les plus renommés du monde scientifique international, et l'attrait tout spécial de vos qualités personnelles, ont su créer entre nous des liens indissolubles d'une sympathie inaltérable. Et c'est ce dévouement affectueux et amical que je tiens à vous exprimer en levant mon verre à la santé de vous, qui représentez dans tout son éclat la chimie française, et à l'avenir glorieux de la France.

Ont ensuite pris la parole :

M. Etienne, au nom de la Société de Chimie Industrielle,

M. le sénateur Pottevin, au nom de la Société des Chimistes-Experts,

M. le professeur Patterson,

M. Machebœuf, au nom des jeunes invités,

Enfin M. J. Frossard, en de brèves paroles chaleureusement applaudies, exprime la reconnaissance que doit l'Industrie aux Savants et aux Travailleurs des laboratoires scientifiques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 83. — Sur une nouvelle bombe calorimétrique à revêtement de platine, par MM. Charles MOUREU et Philippe LANDRIEU.

(19.6.1925.)

Une publication, faite ailleurs par l'un de nous, a déjà indiqué comment la bombe calorimétrique de Berthelot avait été détruite à la suite d'un accident survenu vers la fin de la guerre dans le laboratoire de Chimie organique du Collège de France, et comment s'était, à ce moment, posée la question de son remplacement.

La bombe de Berthelot, telle qu'elle était sortie en 1885 des travaux de Berthelot et de Vieille, avait donné pleine satisfaction à tous les thermochimistes, qui s'en étaient servis pendant près de 35 ans. C'est avec elle que le Maître et ses élèves avaient déterminé la plupart des chaleurs de combustion, et, au cours de sa longue et glorieuse existence, l'instrument s'était montré parfait et toujours égal à lui-même.

Grâce à son revêtement de platine, qui protégeait de toutes parts l'acier du corps et du couvercle, il n'y avait aucune attaque des parois au cours de la combustion, et son système de fermeture, constitué par une tête ajustée à frottement et serrée par un chapeau à vis, donnait une étanchéité très complète et très sûre.

Et, cependant, malgré tous ces avantages, nous n'avons pas cru devoir faire construire notre nouvelle bombe sur le modèle de celle qui venait de disparaître.

La bombe de Berthelot contient, en effet, une quantité si grande de platine (1,300 grammes environ), et le prix de ce métal précieux est maintenant si élevé, qu'il est impossible aux thermochimistes d'acquérir, à l'heure actuelle, cet excellent mais trop coûteux instrument.

Nous avons donc pensé qu'il était nécessaire de profiter de la nécessité où nous nous trouvions de remplacer la bombe détruite, pour établir un type nouveau de bombe ayant les mêmes qualités que celle de Berthelot, mais dont le prix, beaucoup moins élevé, fût compatible avec les budgets ordinaires de nos laboratoires.

C'est à résoudre ce problème que nous décidâmes de consacrer nos efforts et nos ressources.

Les revêtements en émail et en nickel ne peuvent être employés.

Une première solution pouvait se présenter à nous dans le remplacement du revêtement de platine par un revêtement moins coûteux. Actuellement il existe des bombes calorimétriques dont l'intérieur est revêtu, soit d'une couche d'émail dit inattaquable, soit d'une feuille d'un métal assez résistant à l'oxydation et aux acides, comme le nickel.

L'étude que nous fîmes du revêtement d'émail nous conduisit rapidement à rejeter ce mode de protection des parois M. Matignon et Mlle Marchal (1) nous ont déjà montré que l'émail, surtout quand il est neuf, n'est pas inattaquable par les produits de la combustion et, en particulier, par l'acide nitrique à la concentration où on le trouve dans la bombe à la fin d'une opération. Ces auteurs ont placé 3 cc. d'acide nitrique $n/3$ dans une bombe émaillée neuve, pendant une 1/2 heure, et ils ont cherché la diminution de l'acidité provenant de la combinaison de l'acide avec les oxydes

(1) C. Matignon et Mlle Marchal, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 921.

métalliques de l'émail. Ils ont ainsi trouvé, opérant sur une bombe neuve :

	Solution de NaOH cc
Avant le contact avec l'émail les 3 cc. sont neutralisés par..	9.25
Après contact d'une demi-heure, ils sont neutralisés par....	4.55

On replace une deuxième fois 3 cc. d'acide nitrique $n/3$ dans la bombe :

	Solution de NaOH cc
Après contact d'une demi-heure, ils sont neutralisés par....	6.30
Une troisième fois après contact d'une demi-heure, ils sont neutralisés par..................................	7.30
Une quatrième fois après contact d'une demi-heure, ils sont neutralisés par..................................	8.94

On voit, d'après ces expériences, que l'attaque est fort importante au début ; plus de la moitié de l'acide nitrique est neutralisé par l'émail. Il est vrai que peu à peu l'émail devient moins attaquable ; néanmoins, on ne peut avoir, avec ce mode de revêtement, une sécurité comparable à celle que donne le platine.

D'autant plus qu'à l'usage l'émail présente encore d'autres inconvénients ; sous l'influence des projections qui se produisent au cours des combustions, en particulier lorsqu'on se sert d'ampoules en verre pour brûler les corps liquides, l'émail se fendille et, en plusieurs points, l'acide nitrique produit par la combustion vient directement au contact de l'acier de la bombe.

Nous nous sommes servis, au cours de nos études, d'une bombe émaillée ; or, au bout d'une cinquantaine de combustions (dont un certain nombre faites avec des corps liquides enfermés dans des ampoules de verre), on voyait sur plusieurs points apparaître le métal, non protégé par l'émail, et après chaque combustion les eaux de lavage contenaient des proportions importantes de nitrate de fer.

Cette dissolution, soit des constituants de l'émail, soit de l'acier des parois, n'a pas seulement l'inconvénient de fausser les données thermiques de la combustion, elle empêche, en outre, de faire facilement et correctement le dosage des petites quantités de charbon que l'on retrouve parfois, dans la bombe, après la combustion de certains corps difficiles à brûler.

La correction que l'on introduit pour « charbon non brûlé » ne fausse pas le résultat final quand elle ne dépasse pas quelques calories (1 à 2 milligrammes de charbon). Mais la présence dans les eaux de lavage de la bombe de résidus comme le nitrate de fer, dont le poids varie à la calcination, ne permet pas de faire correctement le dosage du carbone non brûlé.

C'est pour ces raisons que nous avons rejeté l'emploi des revêtements en émail.

Nous avons dû rejeter aussi les revêtements faits avec un métal moins attaquable que l'acier ordinaire, comme le nickel.

Il existe actuellement une bombe destinée aux déterminations industrielles, et dont l'intérieur est revêtu d'une feuille épaisse de nickel. Quelques essais faits avec cet appareil nous ont montré que, au cours de la combustion, l'attaque du nickel par l'acide nitrique est très importante. Tout l'acide nitrique se trouve combiné au métal, la liqueur est neutre au méthylorange; et lorsqu'on ajoute quelques centimètres cubes de la solution de soude, l'hydrate de nickel vert pomme se précipite en abondance. L'attaque du nickel par l'acide nitrique n'est sans doute pas un obstacle à l'emploi de cette bombe dans la technique industrielle et commerciale, où la précision de 1/50e est suffisante, mais elle rend impossible l'emploi du nickel pour le revêtement des bombes destinées aux déterminations précises dans les laboratoires scientifiques.

Le revêtement d'émail et le nickel étant éliminés, nous avons encore cherché dans une autre voie.

Aciers spéciaux et alliages inattaquables aux acides.

Depuis quelques années l'industrie produit, soit des aciers spéciaux, soit des alliages, sans fer, à base de nickel et chrome, qui résistent à l'oxydation et à l'attaque des acides.

Si ces aciers ou ces alliages pouvaient servir à la confection d'une bombe, et s'ils restaient complètement inattaquables dans le courant des combustions, nous aurions eu une solution immédiate et facile du problème.

Déjà, en Amérique, une bombe avait été construite par S. W. Paar (1), avec un alliage sans fer, qu'il a dénommée Ilium, et dont la composition est la suivante : Cu, 6.42; Ni, 60,65; Cr, 21,07; Mo, 4,67; W, 2,13; Al, 1,9; Si, 1,04.

La série des essais faits pour comparer une bombe en Ilium avec une bombe à revêtement de platine semble avoir montré que, dans les combustions ordinaires, l'Ilium résiste à l'attaque de l'acide nitrique, aussi bien que le platine.

Paar a fait avec sa bombe et avec une bombe platinée 46 combustions. Et il a comparé la quantité d'acide nitrique libre se trouvant après la combustion dans l'une et l'autre bombe. Cette quantité est, en moyenne, la même dans les deux séries; les nombres sont très voisins les uns des autres et ne révèlent aucune attaque de la bombe en Ilium.

Malheureusement l'alliage semble difficile à obtenir en blocs homogènes pouvant servir à tourner les pièces de la bombe; et, de plus, S. W. Paar ne donne aucune référence sur la façon dont se comporte l'ilium vis-à-vis des halogènes (2). Or, nous le verrons plus loin, au cours de la combustion des corps chlorés, il y a attaque de certains alliages qui résistent à l'acide nitrique. Il y a

(1) *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1915, p. 2515.

(2) W. A. Roth dans le mémoire cité ci-dessous indique que l'Ilium est attaqué par les produits de la combustion des corps contenant du soufre.

donc des présomptions pour qu'il y ait aussi, dans les mêmes circonstances, une attaque de l'Ilium, et, comme l'on est souvent appelé à brûler des corps halogénés, l'emploi d'alliages du genre de l'Ilium ne saurait être acceptable pour une bombe de laboratoire. Nous reconnaissons, néanmoins, que ces alliages peuvent parfaitement servir pour la fabrication de bombes destinées aux déterminations industrielles, et que les bombes ainsi construites font certainement meilleur usage et donnent plus de sécurité que les bombes à revêtemeut d'émail.

Depuis quelque temps. en Allemagne, les aciéries Krupp ont proposé, pour la fabrication des bombes calorimétriques, un alliage spécial qui a été appelé par elles V_2A : Roth (1) a fait l'étude d'une bombe construite avec le V_2A, et, d'après les résultats qu'il publie, il semble que l'attaque de ce métal soit si faible que l'on puisse, tout au moins dans les déterminations industrielles, la considérer comme nulle. Mais Roth fait remarquer qu'il n'est pas possible de se servir de bombes en V_2A avec les corps chlorés. Dans ces cas, l'attaque est importante (2).

Un métal du genre du V_2A est donc impropre à la fabrication des bombes destinées aux laboratoires scientifiques.

IL FAUT REVENIR AU PLATINE ET N'EN UTILISER QU'UNE QUANTITÉ RÉDUITE

Ainsi nous avons dû rejeter pour la construction de notre bombe calorimétrique l'emploi des revêtements en émail et en nickel, et nous avons dû éliminer également les alliages et aciers spéciaux.

Seul, à l'heure actuelle, le revêtement de platine est complètement inattaquable et donne une parfaite sécurité. D'ailleurs toutes les déterminations de chaleurs de combustion ayant un caractère vraiment scientifique, et qui ont concouru au progrès de la thermochimie, ont été jusqu'ici obtenues au moyen de bombes à revêtement de platine; que ce soient Berthelot et ses élèves, en France, E. Fischer et Roth, en Allemagne, Richards et Dickinson, en Amérique, tous ont eu recours aux bombes platinées. En France, en Russie, les thermochimistes se sont servis de la bombe de Berthelot, du type de celle qui fut détruite au Collège de France. En Allemagne, Fischer et Roth ont employé la bombe platinée de Kroeker, construite à Berlin par J. Peters ; en Amérique, Richards utilise une bombe du type Atwater, à revêtement de platine.

Nous étions donc ramenés à l'emploi du platine; et pour réaliser notre programme, pour que le nouveau modèle de bombe fut d'un prix abordable à nos laboratoires, c'est vers la diminution de la quantité de platine utilisée que nous avons fait porter tous nos efforts.

(1) W. A. Roth, R. Macheleidt et Irwig Wilms, *Z. angw. Chem.*, 1921, p. 537; *Chemical Abstracts*, 1922, p. 306.

(2) Nous avons fait récemment l'étude d'une bombe construite par la maison Poulenc avec un acier spécial. L'attaque par l'acide nitrique a

ÉTUDE ET FORMATION DE LA FERMETURE.

Nous avons obtenu une première réduction du poids du platine en modifiant la fermeture de la bombe. La bombe de Berthelot est fermée par nne tête, dont les bords *en platine* sont ajustés à frottement sur l'ouverture du corps, et qui contient, par conséquent, une quantité importante de métal précieux. Dans la tête de la bombe du Collège de France, il y avait tout près de 530 grammes de platine.

Nous avons substitué à ce mode de fermeture une fermeture par couvercle se vissant directement sur le corps de la bombe, et por-

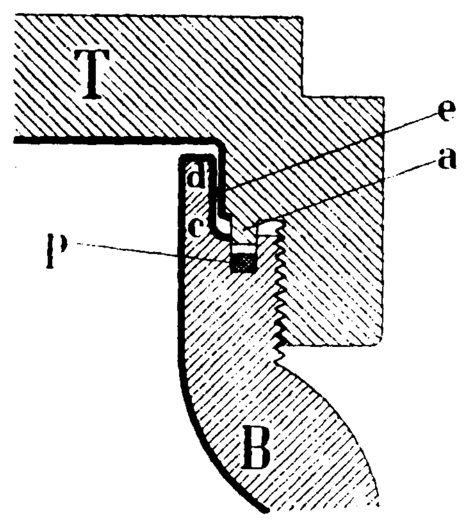


Fig. 1. — Détail de la fermeture de la nouvelle bombe calorimetrique. Le revêtement en platine-or-cuivre est figuré par le trait noir. (Le couvercle n'est pas vissé à fond.)

tant un anneau *a* (fig. 1) qui vient écraser un joint de plomb *p* placé dans une rigole circulaire autour de l'ouverture. Cette fermeture est analogue à celle qui est utilisée dans l'obus Malher, déjà connu de beaucoup de thermochimistes.

Avec une disposition un peu différente, cette fermeture à joint de plomb est également employée dans les bombes allemandes ou américaines des modèles Kroeker et Atwater, où elle paraît donner satisfaction.

Mais pour diminuer les efforts de la pression sur le couvercle, nous avons réduit le diamètre de celui-ci et donné à notre appareil la forme d'une bouteille à large goulot. Nous fîmes construire, sui-

été, dans le cas étudié, trop importante pour que cet acier puisse servir à la construction des bombes calorimétriques, même destinées aux usages industriels. Ces essais sont poursuivis.

vant ce modèle, une première bombe, et nous en fîmes recouvrir les parois du corps et du couvercle avec une feuille de platine de 4 dixièmes de millimètre d'épaisseur. Nous réduisîmes ainsi le platine utilisé à 320 grammes, soit un peu plus du quart du platine utilisé dans la bombe de Berthelot.

Les premières déterminations faites avec cette bombe (qui portait le n° 1) nous donnèrent satisfaction. Mais, un jour, au cours d'une combustion de nitrocellulose, un accident se produisit. En un point de la fermeture l'anneau de plomb fut fondu, et les gaz chauds s'échappèrent de la bombe en brûlant l'acier de la vis qui retient le couvercle au corps. L'accident était d'ailleurs peu grave, le platine était intact, mais la bombe était hors de service.

Peu de temps après, nous eûmes connaissance d'un accident à peu près semblable arrivé avec une bombe Kroeker (1). Il apparaissait donc qu'il fallait mieux protéger le joint de plomb que nous ne l'avions fait et qu'il ne l'était dans les bombes du modèle Kroeker. Ce joint de plomb doit, évidemment, être regardé comme une partie vulnérable de l'instrument (2).

Notre première bombe n'étant plus utilisable, nous décidâmes de modifier notre plan et de faire subir à notre premier modèle deux modifications importantes, pour obtenir une meilleure protection du joint de plomb.

1°) Nous réduisîmes encore le diamètre de l'ouverture de façon à diminuer l'effort de la pression sur le couvercle et la tendance de celui-ci au soulèvement, c'est-à-dire à la fuite des gaz chauds.

2°) Nous élevâmes jusqu'à un centimètre la hauteur de la collerette (représentée en *dc* sur notre figure 1) qui sépare du joint de plomb *p* le bord supérieur de l'ouverture, et nous fîmes recouvrir de platine la paroi extérieure de cette collerette, ainsi que la paroi interne du bord du couvercle qui lui correspond.

Lorsque le couvercle est vissé à sa position, ces deux parois viennent à très peu près s'adapter l'une contre l'autre, elles ne sont séparées, suivant l'espace annulaire, *e*, que par quelques centièmes de millimètre. Les gaz chauds sous pression au moment de l'explosion ne peuvent circuler qu'avec lenteur au travers de cet espace, ils se refroidissent au contact des parois, et quand ils arrivent au joint de plomb leur température n'est pas assez élevée, et leur masse est trop faible, pour fondre en un point le joint de plomb et brûler l'acier en passant par l'ouverture qui résulte de cette fusion.

Les expériences que nous avons faites ultérieurement, et toute la suite des combustions que nous avons opérées avec la bombe ainsi modifiée, nous permettent de conclure que la protection de

(1) ANHAUSER, *Zeit. angew Chem.*, 1919, p. 1608; *Chem. Abstracts*, 1920, p. 1608.

(2) D'ailleurs RICHARDS, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1915, p. 993, avait eu, lui aussi, à porter toute son attention sur le joint de plomb de la fermeture de sa bombe, et il a fini par remplacer l'anneau de plomb par un anneau d'or.

notre joint est bonne et que nous n'avons plus à craindre, à l'avenir, un accident semblable à celui qui mit hors d'état notre premier modèle de bombe.

Nouvelle réduction du poids de platine par l'emploi d'un triplé Platine-Or-Cuivre.

Le premier modèle, nous l'avons dit, contenait encore 320 grammes de platine. C'était peu comparé à la masse de platine de la bombe de Berthelot, mais c'était trop encore eu égard au prix du platine qui, depuis le début de nos essais, n'avait cessé de monter!

Nous profitâmes de la construction d'un nouveau modèle de bombe pour essayer de réduire encore la quantité de platine employé.

Après de nouveaux et longs essais nos efforts furent couronnés de succès, et nous aboutîmes à un dispositif simple mais nouveau, qui nous permit d'économiser plus de la moitié du platine utilisé dans le premier modèle.

Au lieu de recouvrir les parois de la bombe d'une feuille de platine épaisse de 4 dixièmes de millimètre, épaisseur nécessaire pour que le revêtement ait une certaine solidité et puisse être soudé à l'acier des parois, nous fîmes préparer une feuille de doublé or-platine formée de 4 dixièmes de millimètre d'or et de 2 dixièmes de millimètre de platine. Cette feuille étant obtenue en partant d'un bloc or et platine, que l'on laminait jusqu'à ce que l'on obtienne l'épaisseur voulue. L'or et le platine laminés ensemble adhèrent l'un à l'autre comme s'il s'agissait d'un métal unique, et aucun clivage de la feuille de doublé n'est à craindre. On obtenait ainsi une feuille ayant une épaisseur plus grande que la feuille de platine pur du premier modèle, et tout aussi malléable, mais où la quantité de platine était moitié moindre. Un revêtement ainsi composé donne les mêmes garanties qu'un revêtement de platine; au cas, très improbable (et qui se révélerait à la vue à cause de la différence de couleur des deux métaux) où la feuille de platine serait ou très diminuée d'épaisseur, ou même éraflée par un choc, l'or, presqu'aussi inaltérable que le platine, donnerait encore au cours des combustions, surtout pour la petite surface intéressée, une excellente protection.

L'emploi d'un revêtement en doublé or-platine fit tomber la quantité de platine utilisée à 128 grammes.

Mais il nous restait encore à franchir un obstacle.

Notre feuille de doublé s'appliquait par la face or sur l'acier de la bombe, et, malgré tous nos efforts, nous ne pûmes obtenir une bonne soudure entre l'or et l'acier. L'opération doit être faite à basse température, puisqu'elle s'opère par coulage de la soudure dans la bombe chauffée, lorsque le revêtement est en place; aucune des soudures employées ne donnait d'adhérence, et nous eûmes même, au cours d'une combustion, un soulèvement du revêtement mal soudé. Ce léger accident se produisit au moment de la décompression de l'oxygène, ce qui montrait bien que la feuille protectrice n'adhérait pas à l'acier.

Pour tourner la difficulté et sur les conseils de spécialistes du travail des métaux précieux, nous ajoutâmes à notre doublé platine-or une troisième couche d'un métal qui adhère parfaitement à l'or lorsqu'il est laminé avec lui et qui, d'autre part, se soude facilement à l'acier. avec les soudures ordinaires. Nous choisîmes le cuivre, et nous transformâmes ainsi notre doublé platine-or, en un triplé platine-or-cuivre, dont la face cuivre fut soudée à la paroi d'acier de la bombe. Cette solution nous a donné toute satisfaction. La soudure du cuivre à l'acier est parfaitement adhérente, et comme nous avons donné à la couche de cuivre 4 dixièmes de millimètre d'épaisseur, la solidité de notre revêtement s'est encore trouvée renforcée.

Nous sommes arrivés ainsi, après les essais, les incidents et les modifications que nous venons d'exposer, à un modèle de bombe définitif qui est représenté par notre figure 2 et qui, chez notre constructeur, porte le nom de « Bombe Moureu n° 3 ». De même que la modification de la fermeture par élévation de la collerette nous avait donné une bonne protection du joint de plomb, de même l'utilisation du triplé platine-or-cuivre nous a donné, malgré la faible quantité de platine employée, un revêtement parfaitement inattaquable et solidement soudé au corps et au couvercle de la bombe.

Modifications de quelques détails.

Ajoutons enfin qu'en outre des transformations que nous venons d'exposer, nous avons apporté à l'extérieur et à l'intérieur de la bombe quelques modifications destinées à en rendre la manœuvre plus aisée.

Les thermochimistes se souviennent des ennuis que l'on rencontrait quand on procédait à l'ouverture et à la fermeture de la bombe Berthelot.

La bombe de Berthelot, de forme cylindrique, était fixée dans un anneau que l'on serrait ou desserrait au moyen de vis. On obtenait souvent un serrage médiocre et quand on faisait effort pour dévisser le chapeau, la bombe tournait dans son anneau.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons supprimé le dispositif de serrage. Notre bombe porte une ceinture représentée sur notre figure 2 en G. Cette ceinture est coupée en quatre endroits symétriquement placés. On obtient ainsi 4 mortaises *e*, *f*. La bombe peut être placée dans un cylindre épousant sa forme extérieure et portant à sa paroi interne quatre tenons disposés symétriquement et venant s'engager dans les mortaises de la ceinture. Ce cylindre est solidement fixé à demeure sur une table au moyen de tire-fonds. On obtient ainsi, sans avoir de vis à serrer, une position fixe de la bombe qui permet de visser et de dévisser le couvercle avec une grande facilité. Ces opérations se font au moyen d'une clef à six pans qui s'engage sur la partie supérieure du couvercle taillé également à six pans, comme on peut le voir sur notre figure.

On a également modifié le dispositif de suspension de la coupelle supportant le corps à brûler. Le dispositif de suspension, comme la coupelle et l'électrode sont toujours en platine, mais, à

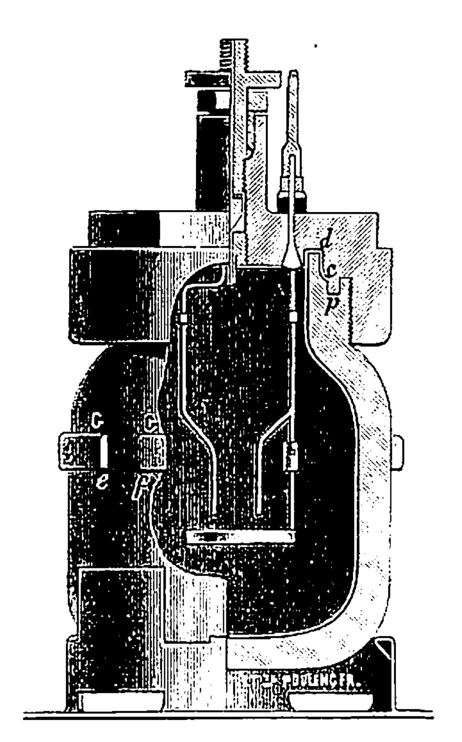


Fig. 2.
Extérieur et intérieur de la nouvelle bombe calorimétrique.

l'ancien assemblage à vis de platine qui donnait de grands mécomptes, nous avons substitué un assemblage à baïonnette, qui donne plus de fixité et de sécurité.

Enfin nous avons trouvé plus commode de faire souder le pied de la bombe à demeure et à position fixe dans le calorimètre.

* * *

La bombe que nous venons de décrire est depuis longtemps déjà en service au Collège de France; jusqu'à ce jour, avec elle, ont été faites plus de 200 combustions. Nous l'avons soumise à de rudes épreuves : nous y avons brûlé des corps liquides à déflagration rapide, enfermés dans des ampoules de verre dont les morceaux sont violemment projetés contre les parois, ce qui amène comme nous l'avons dit la dégradation des revêtements non résistants, comme l'émail. Et, chaque fois, nous avons pu constater la sécurité de notre fermeture, la solidité et l'inaltérabilité de notre revêtement.

Nous pensons donc avoir résolu, certes après bien des tâtonnements, le problème que nous nous étions posé.

Nous apportons un type de bombe *ayant aujourd'hui fait ses preuves*, et qui ne contient que la *dixième partie* du platine employé par l'ancienne bombe de Berthelot.

Sans trop de présomption, nous croyons pouvoir espérer, que, avec ses 128 grammes de platine, notre bombe n° 3 ne se montrera pas indigne de succéder à sa glorieuse aînée.

Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.

(Au cours de ces recherches, tout le travail de réalisation a été exécuté par les Établissements Poulenc frères. Nous leur adressons ici, et tout spécialement à M. Calmels, ingénieur E.C.P., nos remerciements pour leur active et intelligente collaboration.)

N° 84. — Sur quelques phénomènes de chimie capillaire; par M. René DUBRISAY.

(5.6.1925.)

En 1899 (1), M. Donnan a montré que la tension superficielle à la surface de séparation de l'eau et d'un liquide organique (pétrole, huile de vaseline, benzine, etc...) est abaissée dans des proportions considérables par l'addition de traces d'alcali à la phase aqueuse lorsque le liquide organique tient en solution de l'acide stéarique, de l'acide oléique, ou un acide gras analogue. Pour le vérifier il suffit de faire écouler lentement d'une pipette courbe au sein de l'eau une dissolution d'acide stéarique dans l'huile de vaseline : j'ai obtenu ainsi 48 gouttes pour l'écoulement de 5 cc. dans l'eau pure, 95 gouttes dans une solution à 5/8000 de molécule gramme de soude par litre et 117 gouttes dans une solution à 1/800 de molécule gramme de soude par litre. M. Donnan avait attribué ce phénomène à la formation d'une pellicule de savon à la couche de séparation des deux liquides.

J'avais mis à profit cette observation pour instituer une méthode d'acidimétrie physico-chimique qui a fait l'objet de communications antérieures (2). Par la suite, plusieurs auteurs ont repris l'étude du phénomène découvert par M. Donnan ; j'aurai ultérieurement l'occasion de parler de leurs travaux (3). Il m'a semblé néanmoins que plusieurs points intéressants restaient à élucider ; je me propose d'exposer ici le résultat de recherches poursuivies à ce sujet depuis plus de deux ans.

Comme l'avait fait M. Donnan, et comme je l'avais fait moi-même dans mes premières études, la méthode expérimentale à laquelle je me suis arrêté est la méthode du poids de la goutte basée sur l'application de la loi de Tate. Il est entendu que ce n'est pas là un procédé rigoureux ; en particulier, on ne peut à moins de

(1) DONNAN, *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. **31**, 1899.

(2) René DUBRISAY, (*C. R.*, 1913. — *Bull. Soc. chim. de France*, 1913, 1914. — *Ann. Fals. et Fraudes*, 1914. — *Ann. de chim.*, 1918.

(3) HARTRIDGE et PETERS, *Proc. of the Royal Soc.*, t. 101, 1922.

précautions minutieuses obtenir par ce moyen des mesures précises de la tension capillaire. Du moins est-il possible de suivre les variations de cette grandeur, et dans l'objet c'est tout ce qui importe. D'ailleurs, MM. Hartridge et Peters ont, dans une étude analogue, utilisé successivement la méthode du poids de la goutte et des procédés plus précis comme la mesure de l'ascension dans de tubes capillaires ou la méthode des rides proposée par lord Rayleigh; dans tous les cas les résultats étaient concordants.

Le seul inconvénient de la méthode des gouttes sous la forme habituelle qu'avait indiquée Duclaux est sa longueur. On doit, en effet, compter le nombre de gouttes correspondant à l'écoulemen d'un volume invariable, et dans le cas des tensions nettemen réduites que l'on rencontre dans cette étude, ce nombre peut varier d'une dizaine d'unités à plusieurs centaines. Comme d'autre part la vitesse d'écoulement doit être très faible, la technique aurait été absolument prohibitive pour le travail actuel qui a exigé un grand nombre de déterminations. J'ai donc eté conduit à modifier le dispositif ordinaire et à faire usage non plus d'une pipette jaugée, mais d'une burette à bout recourbé graduée en 1/20 ou 1/50 de cc. J'enfermais dans cette burette la solution organique d'acide gras, j'en plongeais l'extrémité recourbée dans le liquide aqueux et je mesurais le volume correspondant à l'écoulement d'un nombre déterminé de gouttes (10 ou 20). Parfois aussi j'inversais le dispositif en enfermant le liquide aqueux dans une burette droite et en formant des gouttes d'eau dans le liquide organique. Ce mode opératoire était préférable, en particulier, lorsqu'il s'agissait d'opérer sur des acides gras dont je ne possédais que de petites quantités. Dans tous les cas le volume d'un nombre donné de gouttes est d'autant plus petit que la tension capillaire est elle-même plus faible : la sensibilité du procédé ainsi modifié est suffisante pour déterminer l'allure du phénomène.

Ceci étant j'exposerai successivement quelle action exercent sur l'intensité du phénomène :

1° La carbonatation de l'alcali ;
2° La nature des acides dissous dans la phase organique ;
3° La concentration de ces acides;
4° La présence des électrolytes dissous dans l'eau.

1° *Influence de la carbonatation de l'alcali.*

Les carbonates alcalins se comportent comme les alcalis libres, mais leur action est beaucoup moins marquée. Pour le vérifier, j'ai mêlé, en proportions variables, des solutions de soude et des solutions de carbonate de même titre alcalimétrique total (N/600), et j'ai fait écouler lentement les liqueurs ainsi constituées dans de l'huile de vaseline tenant en solution de l'acide oléique (1). On a consigné dans le tableau I le volume correspondant à l'écoulement de 40 gouttes.

(1) René Dubrisay et Pierre Picard, *C. R.*, 1923.

Dans les mêmes conditions, le volume correspondant à l'écoulement de 40 gouttes d'eau distillée était de 1^{cc},14.

J'ai de la même façon comparé l'action du carbonate neutre de soude et du bicarbonate en mêlant en proportions variables des solutions de ces deux sels ayant même titre alcalimétrique (N/300). Les résultats sont inscrits dans le tableau II.

TABLEAU I.

Soude pour 100	Carbonate pour 100	Volume pour 40 gouttes
		cc.
100	0	1,49
80	20	1,70
50	50	1,96
20	80	2,14
10	90	2,34
0	100	3,10

TABLEAU II.

Carbonate pour 100	Bicarbonate pour 100	Volume pour 40 gouttes
		cc.
100	0	1,58
90	10	1,86
70	30	2,36
50	50	2,76
40	60	3,00
30	70	3,30
20	80	3,64
0	100	3,76

Il apparaît donc qu'il est indispensable pour faire des mesures comparatives d'opérer avec des alcalis soigneusement décarbonatés. On peut y parvenir en employant les procédés indiqués à propos de la détermination des exposants d'hydrogène, et spécialement la méthode de Petersen (1).

2° *Influence de la nature des acides dissous* (2).

J'ai pu grâce à l'obligeance de MM. André, Darzens, Delépine et Gascard me procurer différents acides gras à un grand état de pureté. L'identification de ces corps a été faite par détermination des points de fusion pour les solides, des indices de réfraction pour les liquides et des indices d'iode pour les composés éthyléniques (3).

(1) KLING et LASSIEUR, *Chimie et Industrie*, 1923.

(2) René DUBRISAY et Pierre PICARD, *C. R.*, 1924. — René DUBRISAY, *C. R.*, 1924.

(3) Caractéristiques des principaux acides employés :

Acide caproïque.......	P. F.	7°5	Acide stéarique.......	P. F.	69°2
— caprique........	P. F.	31,1	— arachidique....	P. F.	75,0
— laurique........	P. F.	43,0	— néocérotique....	P. F.	77,5
— myristique......	P. F.	53,4	— mélissique......	P. F.	90,0
— palmitique......	P. F.	62,1			

Acide oléique : Indice d'iode 87°,88. — Indice de réfraction (mesuré au réfractomètre Lafay).

19°5......................	1,4617	33°0......................	1,4569
25,5......................	1,4596	35,0......................	1,4563
28,2......................	1,4585		

Ces vérifications faites, je dissolvais dans la benzine une quantité connue de chaque acide; dans les liqueurs ainsi préparées, je faisais écouler de la soude décarbonatée contenue dans une burette graduée, et je mesurais le volume correspondant à un nombre invariable de gouttes. Les résultats obtenus ont été consignés dans les tableaux III, IV et V.

TABLEAU III.

Nature de l'acide dissous à 5 0/0 dans la benzine	Formule de l'acide	Volume de 10 gouttes avec la soude	
		N/1250	N/2500
		cc.	cc.
Benzine pure		2,56	2,62
Laurique	$C^{12}H^{24}O^{2}$	1,84	»
Myristique	$C^{14}H^{28}O^{2}$	1,28	1,58
Palmitique	$C^{16}H^{32}O^{2}$	0,26	0,32
Stéarique	$C^{18}H^{36}O^{2}$	0,06	0,10
Oléique	$C^{18}H^{34}O^{2}$	0,30	0,78
Erucique	$C^{22}H^{42}O^{2}$	0,22	0,72
Ricinoléique	$C^{18}H^{24}O^{2}$	»	1,36

TABLEAU IV.

Acides	Formule	Concentration de l'acide dans la benzine 0/0	Volume de 10 gouttes	
			Eau pure	Soude N/50
Butyrique	$C^{4}H^{8}O^{2}$	1	2,00	2,00
Isobutyrique	$C^{4}H^{8}O^{2}$	1	1,98	1,98
Valérianique	$C^{5}H^{10}O^{2}$	1	1,96	2,00
Isovalérianique	$C^{5}H^{10}O^{2}$	1	1,98	1,96
Caproïque	$C^{6}H^{12}O^{2}$	1	»	1,96
Caprique	$C^{10}H^{20}O^{2}$	1	2,00	1,12
Laurique	$C^{12}H^{24}O^{2}$	1	2,00	0,70
Myristique	$C^{14}H^{28}O^{2}$	1	2,00	(a)
Stéarique	$C^{18}H^{36}O^{2}$	0,025	»	(a)
Arachidique	$C^{20}H^{40}O^{2}$	0,025	»	0,24
Néocérotique	$C^{25}H^{50}O^{2}$	0,025	»	0,88
Mélissique	$C^{31}H^{62}O^{2}$	A saturation	»	1,46

(a) Gouttes très petites, impossible à mesurer.

TABLEAU V.

Acides	Formule	Concentration de l'acide dans la benzine 0/0	Volume de 10 gouttes	
			Eau pure	Soude N/800
Caprique.........	$C^{10}H^{20}O^{2}$	0,5	2,04	2,00
Laurique.........	$C^{12}H^{24}O^{2}$	0,5	2,06	1,44
Myristique	$C^{14}H^{28}O^{2}$	0,5	2,06	0,98
Palmitique	$C^{16}H^{32}O^{2}$	0,5	2,06	0,20
Stéarique	$C^{18}H^{36}O^{2}$	0,5	2,06	0,02
—	$C^{18}H^{36}O^{2}$	0,025	»	1,16
Arachidique......	$C^{20}H^{40}O^{2}$	0,025	»	1,48
Néocérotique	$C^{25}H^{50}O^{2}$	0,025	»	1,78
Mélissique........	$C^{31}H^{62}O^{2}$	A saturation	»	2,06

Ainsi que je l'ai signalé plus haut, M. Donnan avait admis en 1899 que le phénomène découvert par lui était dû à la formation d'une couche de savon à la surface de séparation des deux liquides : de fait l'abaissement de tension ne semblait se manifester que pour les acides dont les sels alcalins se comportent comme des savons (1).

Mes recherches confirment ce point de vue et permettent même de le préciser grâce aux études de M. Mac Bain sur les savons (2). Ce savant a montré, en effet, que les solutions de savons présentent une conductibilité électrique considérable par rapport à leurs propriétés osmotiques, déterminées au moyen des températures d'ébullition ou des points de rosée. Pour interpréter ces particularités, il a admis l'existence de trois sortes de constituants : 1° Des éléments cristalloïdaux formés par le sel simple partiellement dissocié; 2° Des colloïdes électrolytiques dissociés en une micelle portant des charges électriques et en ions alcalins; 3° Des colloïdes neutres.

Les constituants colloïdaux n'apparaissent, d'après M. Mac Bain qu'à partir des sels alcalins de l'acide en C^{9} (3). Je n'ai pas pu étudier cet acide : mais on constate sur le tableau précédent que l'activité très nette pour l'acide laurique en C^{12} se manifeste déjà avec l'acide caprique en C^{10} du moins vis-à-vis des solutions alcalines assez concentrées alors que l'acide caproïque et les acides inférieurs sont sans action.

(1) A ce sujet, il convient de mentionner que l'acide abiétique dont les sels alcalins sont des savons donne le phénomène de Donnan. L'écoulement de 10 gouttes dans une solution à 0,5 0/0 de cet acide dans la benzine donne $1^{cc},70$ pour l'eau pure et $1^{cc},18$ pour la soude N/800.

(2) MAC BAIN et collaborateurs, *Proc. of the Royal Soc.*, t. **97**, 1920. — *Journ. chem. Soc.*, t. **115**, **119**, **121**, etc...

(3) MAC BAIN, *Journ. chem. Soc.*, t. **115**, 1919.

Il convient de mentionner d'autre part que les acides éthyléniques (oléique et érucique) ont une activité beaucoup moins grande que les acides saturés correspondants : ceci semble pouvoir se rattacher à la plus grande solubilité des sels alcalins des acides lacunaires. En effet, pour une même concentration totale, il est naturel d'admettre que la quantité retenue par adsorption à la couche superficielle est plus grande pour le sel le moins soluble : or c'est précisément la quantité adsorbée qui doit déterminer la tension capillaire.

Cette interprétation paraît d'autant plus naturelle que l'acide ricinoléique dont le sel de soude est le plus soluble est aussi l'acide le moins actif. En outre, on peut comprendre pourquoi dans la série des acides saturés l'activité augmente à partir de l'acide laurique jusqu'à l'acide stéarique ; c'est que la solubilité des sels alcalins diminue à mesure que le nombre des atomes de carbone augmente : on peut obtenir à froid des solutious normales de laurate de soude alors que le stéarate et le palmitate sont pratiquement insolubles à température ordinaire.

Reste, toutefois, à expliquer pourquoi l'activité passe par un maximum correspondant à l'acide stéarique pour diminuer ensuite au lieu d'augmenter constamment avec le poids moléculaire. M. Walker (1) avait observé un phénomène analogue en étudiant la tension superficielle au contact de l'air des solutions de savon à diverses températures (20°, 60° et 90°). Il pouvait ainsi employer des sels d'acides supérieurs insolubles à température ordinaire, et il a reconnu que pour une même concentration pondérale la tension superficielle commençait par décroître avec le poids moléculaire du sel dissous, passait par un minimum correspondant suivant la température au palmitate ou au myristate, puis augmentait à nouveau. Il a interprété cette particularité en remarquant d'abord, comme je l'ai fait plus haut, que la condensation du savon à la surface doit augmenter avec le poids moléculaire ; pour une même concentration globale l'activité doit commencer par croître avec le nombre d'atomes de carbone du sel dissous. Mais il suppose en outre que les micelles de grandes dimensions sont, au point de vue de l'effet sur la tension capillaire moins actives que les particules plus petites, leur grosseur pouvant atteindre et dépasser l'épaisseur de la couche d'action moléculaire. Il doit donc arriver un moment où l'effet de l'accroissement de la quantité de matière fixée à la surface est contrebalancé par la diminution d'activité individuelle des particules condensées, et l'on comprend ainsi l'existence d'un minimum de tension.

3° *Influence de la concentration des acides* (2).

J'ai, en collaboration avec M. Picard, étudié l'effet de la concentration pour les acides laurique, stéarique, oléique et ricinoléique.

(1) Walker, *Journ. chem. Soc.*, t. 119, 1921.
(2) René Dubrisay et Pierre Picard, *C. R.*, 1924

Les résultats sont consignés dans les tableaux, VI, VII, VIII et IX.

Tableau VI.
Acide laurique.

Concentration en acide gras 0/0	Eau	Volume de 10 gouttes	
		Soude N/4000	Soude N/2000
0	2,44	»	2,40
0,25	»	»	1,00
0,40	2,38	1,56	»
0,70	»	»	1,00
1,20	2,10	1,50	»
2,10	2,00	1,46	1,00
3,60	1,96	1,34	0,96
6,00	1,90	»	0,94
10,00	1,70	1,26	0,92

Tableau VII.
Acide stéarique.

Concentration en acide gras 0/0	Eau	Volume de 10 gouttes	
		Soude N/2500	Soude N/1250
0	2,78	2,60	2,56
0,0625	2,70	»	0,80
0,125	»	1,86	0,50
0,250	2,54	0,90	0,17
0,500	2,38	0,10	0,05
1,000	2,08	»	»

Tableau VIII.
Acide oléique.

Concentration en acide gras 0/0	Eau	Volume de 10 gouttes	
		Soude N/1250	Soude N/625
0	2,79	2,58	2,40
0,625	1,90	0,50	0,24
1,25	1,66	0,56	0,26
2,50	1,50	5,80	0,34
5,00	1,40	1,16	0,70
10	1,39	1,31	1,16

Tableau IX.
Acide ricinoléique.

Concentration en acide gras 0/0	Eau	Volume de 10 gouttes	
		Soude N/1250	Soude N/625
0	2,79	2,58	2,40
0,625	2,20	1,06	0,90
1,250	2,06	1,00	0,78
2,50	2,00	0,64	0,46
5,00	1,80	0,88	0,70
10	1,69	0,92	0,80

Dans le cas de l'acide laurique, l'activité croît comstamment avec la concentration. Pour l'acide stéarique, l'aspect du phénomène est le même mais on est limité par la solubilité de cet acide dans la benzine. Au contraire, pour les acides oléique et ricinoléique, la tension superficielle commence par décroître quand la concentration de l'acide augmente, passe par un minimum et croît à nouveau en se rapprochant de la valeur observée en l'absence d'alcali dissous dans la phase aqueuse. Ici encore, en peut rattacher cette

particularité aux considérations développées antérieurement. Il suffit de se rappeler qu'il existe des oléates et des ricinoléates acides qui sont plus solubles dans l'eau que les sels neutres, et doivent par suite être condensés en quantités moins importantes à la couche de séparation. Il convient, en tous cas, de retenir la différence profonde que ces mesures font ressortir entre les acides saturés et les acides lacunaires.

4° *Influence des sels alcalins dissous dans la phase aqueuse* (1).

Si l'on dissout dans l'eau non plus seulement un alcali mais aussi un sel alcalin, on constate que la sensibilité du phénomène de Donnan est accrue dans des proportions considérables. On a consigné dans les tableaux X, XI, XII, XIII et XIV les résultats obtenus en faisant varier à la fois la nature et la concentration des sels alcalins ajoutés.

TABLEAU X. Soude décarbonatée au titre N/600.

Concentration en NaCl (mol. par litre)	Volume pour 20 gouttes cc. (a).
0	0,55
1/5120......	0,46
1/5260......	0,34
1/1280......	0,29
1/640.......	0,23
1/320.......	0,11
1/160.......	0,01

TABLEAU XI. Solution de carbonate au titre N/400.

Concentration en NaCl (mol. par litre)	Volume pour 20 gouttes cc. (a)
0	1,50
1/944......	1,45
1/472......	1,32
1/236......	1,22
1/128......	1,12

TABLEAU XII.

Nature et titre du sel ajouté à la soude N/700	Volume pour 20 gouttes cc. (a)
Aucun sel....	0,68
LiCl N/4000.	0,42
NaCl N/4000.	0,44
KCl N/4000.	0,48
LiCl N/400..	0,20
NaCl N/400..	0,24
KCl N/400..	0,20
KBr N/400..	0,18
KI N/400..	0,16
SO^4K^2 N/400..	0,08

(*a*) Ecoulement dans l'huile de vaseline à 1 0/0 d'acide oléique.

Etant donnée l'explication primitive proposée par M. Donnan, il était naturel de penser que la tension superficielle des solutions de savon vis-à-vis de la benzine devait être modifiée de même par l'addition de sels alcalins. La chose a été vérifiée en faisant usage de solutions de laurate de soude.

(1) René Dubrisay et Pierre Picard, *C. R.*, 1923 et 1924.

TABLEAU XIII.

Acides	Formule	Concentration de l'acide dans la benzine 0/0	Volume de 10 gouttes: Eau pure	Soude N/50: seule	Soude N/50: + 1 0/0 NaCl
Butyrique	$C^4H^8O^2$	1	2,00	2,00	1,94
Isobutyrique	$C^4H^8O^2$	1	1,98	1,98	1,88
Valérianique	$C^5H^{10}O^2$	1	1,96	2,00	1,88
Isovalérianique .	$C^5H^{10}O^2$	1	1,98	1,96	1,86
Caproïque	$C^6H^{12}O^2$	1	»	1,96	1,86
Caprique	$C^{10}H^{20}O^2$	1	2,00	1,12	0,32
Laurique	$C^{12}H^{24}O^2$	1	2,00	0,70	(a)
Myristique	$C^{14}H^{28}O^2$	1	2,00	(a)	(a)
Stéarique	$C^{18}H^{36}O^2$	0,025	»	(a)	(a)
Arachidique	$C^{20}H^{40}O^2$	0,025	»	0,24	(a)
Néocérotique ...	$C^{25}H^{50}O^2$	0,025	»	0,88	0,86
Mélissique	$C^{31}H^{62}O^2$	A saturation	»	1,46	1,44

(a) Gouttes très petites impossibles à mesurer.

TABLEAU XIV.

Acides	Formule	Concentration de l'acide dans la benzine 0/0	Volume de 10 gouttes: Eau pure	Soude N/800: seule	Soude N/800: + 1 0/0 NaCl
Caprique	$C^{10}H^{20}O^2$	0,5	2,04	2,00	1,62
Laurique	$C^{12}H^{24}O^2$	0,5	2,06	1,44	0,68
Myristique	$C^{14}H^{28}O^2$	0,5	2,06	0,98	(a)
Palmitique	$C^{16}H^{32}O^2$	0,5	2,06	0,20	(a)
Stéarique	$C^{18}H^{36}O^2$	0,5	2,06	0,02	(a)
—	$C^{18}H^{36}O^2$	0,025	»	1,16	(a)
Arachidique	$C^{20}H^{40}O^2$	0,025	»	1,48	0,10
Néocérotique ...	$C^{25}H^{50}O^2$	0,025	»	1,78	0,96
Mélissique	$C^{31}H^{62}O^2$	A saturation	»	2,06	1,52

(a) Gouttes très petites impossibles à mesurer.

TABLEAU XV.

Ecoulement dans la benzine de solutions de laurate de soude à 0,5 0/0.

Nature et titre du sel ajouté	Volume de 10 gouttes	Nature et titre du sel ajouté	Volume de 10 gouttes
	cc		cc
Aucun sel........	1,03	NaCl N/10.....	0,59
NaCl N/40.......	0,92	KCl N/10. ...	0,59
KCl N/40......	0,94	SO^4K^2 N/20.....	0,60
NaCl N/20......	0,74	NaCl N/5......	0,42
KCl N/20......	0,77	KCl N/5......	0,44
SO^4K^2 N/40......	0,77	SO^4K^2 N/10.....	0,42
		SO^4K^2 N/5......	0,27

Il convient de remarquer que dans toutes ces expériences l'activité des électrolytes ajoutés ne paraît pas liée à l'existence d'un ion commun avec le savon dissous ou formé : on voit en effet que les sels de sodium ou de potassium à même concentration ionique agissent sensiblement avec la même intensité (Tableaux XII et XV). On est naturellement conduit à rattacher cette action au phénomène du relargage ; les quantités d'électrolytes ajoutés sont insuffisantes pour provoquer la précipitation du savon, mais elles peuvent du moins en diminuer la solubilité, ou plus exactement, suivant une remarque faite par M. Duclaux (1), en réduire la pression osmotique maximum. D'après les raisonnements développés antérieurement la condensation du savon sur la couche superficielle doit donc être augmentée et, corrélativement, la tension capillaire réduite d'autant.

Si cette théorie est exacte, on doit pouvoir mettre en évidence des phénomènes analogues non seulement avec les solutions de savon mais aussi avec différents colloïdes. Dans le cas des sols d'arsenic, je n'obtins aucune variation de la tension superficielle à la surface de séparation sol-benzine en ajoutant au colloïde de très petites quantités de chlorure de baryum; il en a été de même avec l'argile colloïdale. Mais il convient de noter que la tension superficielle de ces colloïdes au contact de la benzine ne diffère pas sensiblement de celle de l'eau pure; tout au moins aucune différence n'a pu être mise eu évidence avec la méthode employée. Ce résultat négatif n'infirme donc pas les raisonnements précédents; les colloïdes étudiés étant sans action apparente sur la tension capillaire, il n'y a rien de surprenant à ce que leur plus grande condensation à la surface soit sans effet.

Par contre, il existe d'autres colloïdes qui réduisent la tension capillaire : c'est en particulier le rouge Congo, qui a fait l'objet

(1) Jacques DUCLAUX, « Les Colloïdes », chap. VIII.

d'une étude de M. Lewis (1); il en est de même du bleu de nuit ou du rouge d'alizarine, etc... Pour tous ces corps, l'addition d'électrolytes en quantités insuffisantes pour provoquer une coagulation apparente produit dans la tension superficielle des variations assez marquées, ainsi qu'il résulte des chiffres inscrits dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI.

Dans la colonne I, on a inscrit les teneurs en NaCl des diverses liqueurs. Dans les colonnes suivantes, on a indiqué le volume correspondant à l'écoulement de 10 gouttes de ces liqueurs dans la benzine.

I	Eau pure	Solution de		
		rouge Congo à 0.10/0	bleu de nuit à 0.20/0	rouge d'alizarine à 0.20/0
0...........	1,26	1,00	0,65	1,04
N/64.......	1,21	0,93	0,60	»
N/32.......	1,18	0,86	0,40	»
N/16.......	6	»	0,30	»
N/8........	1,17	0,84	0,25	0,94
N/4........	1,14	0,76	»	0,79
N/2...	1,13	0,71	0,21	0,71

Il semble donc bien que chaque fois qu'un colloïde a, au contact de la benzine, une tension superficielle plus faible que celle de l'eau pure, l'addition d'un coagulant en faible quantité provoque un abaissement supplémentaire de cette tension. L'interprétation développée plus haut se trouve ainsi justifiée.

Applications diverses des phénomènes étudiés.

L'extrême sensibilité du phénomène de Donnan conduit tont naturellement à penser qu'il peut servir de point de départ à diverses méthodes analytiques. C'est là l'idée première qui m'avait guidé lorsque, en 1913, j'avais proposé (2) une méthode d'analyse physico-chimique dans laquelle je suivais la saturation réciproque des acides et des bases par détermination de la tension superficielle au contact d'une solution d'acide gras. J'ai pu tracer ainsi les courbes de neutralisation de toute une série d'acides, et obtenir des résultats qui ont fait l'objet de communications antérieures. Je n'ai rien à ajouter à ce sujet, sinon que les modifications proposées dans la technique simplifient singulièrement les mesures, et

(1) LEWIS, *Phil. Mag.*, 1908 et 1909.
(2) René DUBRISAY, *Ann. de Chimie*, 1918.

permettent d'en envisager l'application dans la pratique analytique.

On peut également songer à déterminer par la méthode capillaire la valeur de l'exposant d'hydrogène d'une solution basique, en traçant, une fois pour toutes, la courbe des tensions superficielles d'une solution d'acide gras dans la benzine au contact de liqueurs aqueuses de concentrations croissantes en ions OH. Un travail a été publié dans cet ordre d'idée par MM. Hartridge et Peters (1). A la vérité, les considérations développées plus haut permettent de présumer que l'intensité du phénomène de Donnan n'est liée directement et uniquement à l'exposant d'hydrogène que dans les solutions contenant seulement un alcali libre. Mais la présence des électrolytes peut, comme il a été indiqué, modifier la tension superficielle observée sans qu'il y ait pour cela changement de la concentration en ions hydrogène.

Je pense donc qu'il serait excessif, dans le cas le plus général, de prétendre déterminer l'exposant d'hydrogène d'une solution alcaline lorsque cette solution contient à côté d'alcali des acides ou des sels en proportions variables et inconnues. Au contraire, on peut aboutir à ce résultat si la solution renferme uniquement une base dissoute; des travaux récents de M. Romann permettent de penser qu'il en est bien ainsi. Ce chimiste a trouvé, en effet, pour une même concentration en ions OH la même variation de tension quelle que soit la nature de la base (soude, potasse, ammoniaque, bases organiques, etc.).

En restant dans le domaine analytique, il est deux applications dont il convient de mentionner la possibilité. C'est tout d'abord la distinction entre les différents acides gras d'une même série; les chiffres inscrits dans les tableaux précédents montrent en effet que des acides successifs peuvent être discriminés par leur activité superficielle vis-à-vis d'une solution de soude aussi bien, sinon mieux, que par leur point de fusion; la mesure est d'ailleurs singulièrement plus facile. D'autre part, la très grande influence qu'exercent les électrolytes même à l'état de traces fournit un procédé permettant de reconnaître la présence de très petites quantités de ces sels et d'en évaluer la concentration par interpolation, tout au moins approximativement.

D'après M. Donnan (2), le principal intérêt des phénomènes qui se manifestent à la surface de contact de deux liquides se rattache au domaine de la physiologie. Sans me hasarder sur ce terrain, je signalerai seulement qu'en s'appuyant sur les faits décrits dans les pages précédentes on peut reproduire une expérience imaginée par Lippmann dans laquelle on a pu voir l'image du mouvement des muscles (3). Lippmann plaçait une goutte de mercure au fond d'un vase contenant de l'eau acidulée et y plongeait deux électrodes. En établissant et en supprimant une différence de potentiel entre les deux électrodes, on provoquait alternativement l'étale-

(1) HARTRIDGE et PETERS, *Proc. of the Royal Soc.*, t. 101, 1922.
(2) DONNAN, Meeting of the Bristich Assoc., Liverpool, 1923.
(3) D'ARSONVAL, *Soc. Biol.*, 1884 et 1885.

ment et la rétraction du mercure. La même succession de phénomènes peut être reproduite sans l'intervention d'actions électriques extérieures. Il suffit de disposer au fond d'un vase contenant de l'eau acidulée par un acide minéral une goutte de sulfure de carbone tenant en solution une trace d'acide gras. Si l'on introduit au voisinage de la goutte un peu de soude au moyen d'un tube effilé, la tension superficielle au contact des deux liquides s'abaisse et la goutte s'étale. Puis l'excès d'acide minéral neutralisant l'alcali, la tension superficielle reprend sa valeur et la goutte revient sur elle-même. Par de nouvelles affusions de soude on peut répéter l'expérience aussi longtemps qu'il reste dans le vase de l'acide minéral en excès.

N° 65. — Méthode et appareil de laboratoire (2) pour la déshydratation de l'alcool; par M. H. GUINOT.

(16.6.1925.)

L'alcool absolu est un réactif extrêmement usité au laboratoire; malheureusement, dans la plupart des cas, après avoir été utilisé il n'est pas récupéré anhydre; aussi le problème de sa régénération se pose-t-il fréquemment. Jusqu'alors la méthode classique de déshydratation par la chaux était presque seule employée, mais elle semble devoir être remplacée par des procédés plus parfaits récemment étudiés en vue de la production industrielle de l'alcool absolu.

Parmi ceux-ci, l'un des plus intéressants en ce sens qu'il peut constituer une méthode générale de déshydratation, est susceptible de bien s'adapter aux exigences du laboratoire Il est basé sur des principes de distillation mis en lumière pour la première fois par Young (1).

Principe de la méthode de Young. — Imaginons qu'on ajoute une quantité convenable de benzène à de l'alcool hydraté placé dans un ballon et qu'on distille en utilisant une colonne ayant un pouvoir de séparation considérable; il passera d'abord à la température de 64°,85 un mélange composé d'environ 18,5 p. d'alcool, 7,4 p. d'eau et 74,1 p. de benzène. Une fois l'eau complètement chassée et si la quantité de benzène ajoutée a été suffisante, il distillera à la température de 68°,25 un mélange composé de 32,4 p. d'alcool et 67,59 de benzène. Enfin lorsque tout le benzène sera éliminé sous forme de mélange binaire, il restera de l'alcool absolu.

En admettant que le fractionnement puisse être réalisé d'une manière aussi idéale, la préparation de l'alcool absolu par cette méthode serait bien simple. Il suffirait d'ajouter par exemple à un litre d'alcool à 96° (contenant 61 gr. d'eau) une quantité de benzène un peu supérieure à $\frac{61 \times 74,1}{7,4}$ soit 610 gr., puis de distiller pour obtenir environ 770 cc. d'alcool anhydre.

Difficultés de réalisation pratique de la méthode de Young. —

1. YOUNG, *Chem. Soc.*, t. 81, p. 707.
2. Cet appareil est construit par M. Adnet.

Malheureusement, en pratique les choses sont loin de se présenter d'une manière aussi avantageuse car la puissance de rectification des colonnes utilisées est totalement insuflisante pour permettre une séparation nette du mélange ternaire et du mélange binaire dont les points d'ébullition ne diffèrent que de 3°,4. On est finalement amené à utiliser beaucoup plus de benzène que ne l'indique la théorie. D'antre part, on rencontre de grandes difficultés à débarrasser complètement l'alcool absolu de benzène ; ce dernier entraîne avec lui une grosse quantité d'alcool et, en définitive, on est obligé pour obtenir de l'alcool anhydre parfaitement exempt d'hydrocarbures, de procéder à plusieurs rectifications minutieuses et de mettre à part une quantité importante d'alcool plus ou moins chargé de benzène.

On peut cependant tourner tontes ces difficultés et aboutir à une méthode de déshydratation très pratique dans laquelle la même quantité de liquide accessoire sert de façon indéfinie à provoquer la séparation de l'eau et de l'alcool, chacun d'eux étant obtenu à l'état pur. Cette méthode a déjà été appliquée avec succès dans de grands appareils industriels produisant jusqu'à 400 hectolitres d'alcool anhydre par 24 heures; nous allons en indiquer brièvement le principe.

Améliorations apportées à la méthode de Young. — Il faut tout d'abord observer que les liquides accessoires susceptibles d'être utilisés dans la méthode Young donnent naissance à des mélanges ternaires qui décantent généralement en deux couches dont l'une contient la presque totalité de l'eau entraînée, et l'autre la presque totalité du liquide accessoire.

Reprenons par exemple le cas dn benzène étudié par Young. Les vapeurs du mélange ternaire bouillant à 64°,85, une fois condensées, se séparent en deux couches; la couche inférieure la plus hydratée occupant 16 0/0 du volume total a sensiblement la composition suivante :

	0/0		
Eau..........	32	en volume	Dens. à 15° : 0.8882
Benzène......	11.6	—	
Alcool.......	58.6	—	
	102.2		(il y a contraction)

La couche supérieure occupant 84 0/0 du volume total a sensiblement la composition suivante :

	0/0		
Eau..........	0.5	en volume	Densité à + 15° : 0.812
Benzène......	84.5	—	
Alcool.......	15	—	

Ces chiffres nous indiquent que la couche supérieure contient les 97 0/0 du benzène entrant dans le mélange total et la couche inférieure les 92 0/0 de l'eau.

On conçoit aussitôt la possibilité de traiter la couche inférieure pour lui enlever l'eau qu'elle contient en forte proportion, la couche supérieure étant renvoyée dans le récipient contenant l'alcool hydraté de manière à provoquer l'enlèvement d'une nouvelle quantité d'eau.

Reste à rendre possible la production du mélange ternaire et la séparation complète du benzène de l'alcool anhydre. On y arrive d'une manière pleinement satisfaisante par l'emploi d'une colonne à plateaux. Chaque plateau contenant une certaine quantité de liquide se comporte comme un ballon à distiller où les phénomènes se passent suivant les principes généraux indiqués par Young; aussi une colonne à empilement ne conviendrait-elle nullement dans le cas présent, quelle que soit d'ailleurs sa puissance de rectification.

Nous rappelons qu'un plateau de colonne à distiller comporte un trop-plein permettant l'écoulement de l'excès de liquide et un chapeau obligeant les vapeurs issues du plateau inférieur à barboter dans le liquide pour assurer l'analyse.

Ceci posé, on fait arriver sur les plateaux supérieurs d'une colonne à rectifier un mélange d'alcool hydraté et de benzène et on distille. Le mélange ternaire bouillant à 64°,8 vient peu à peu se classer au sommet de la colonne, tandis que le mélange binaire bouillant à 68°,2 vient occuper les plateaux médiants; l'alcool anhydre est rejeté vers la partie inférieure. Lorsque la colonne est suffisamment chargée de benzène, ce qu'on juge au moyen de thermomètres échelonnés au long de celle-ci, on alimente seulement avec de l'alcool hydraté pur. On fait arriver celui-ci dans une région où la proportion de benzène est très grande, circonstance éminemment favorable à une déshydratation rapide et à la production aisée du mélange ternaire à point d'ébullition minimum. Les vapeurs provenant de la colonne sont condensées et envoyées dans un petit décanteur où le liquide se sépare en deux couches. La couche supérieure très riche en benzène, comme nous l'avons dit, retourne sur la colonne pour aller extraire une nouvelle quantité d'eau. La couche inférieure, grâce à la forte proportion d'eau qu'elle contient, donne directement naissance par simple ébullition, au mélange ternaire à point d'ébullition minimum qui est ramené au décanteur. Elle laisse comme résidu de l'alcool titrant environ 65°. G. L. facilement séparé en eau que l'on rejette et en alcool à 95° que l'on retourne dans la colonne de déshydratation.

Toutefois, en ce qui concerne l'application au laboratoire, la technique industrielle que nous venons de résumer exigerait trop de surveillance pour le traitement de la couche inférieure. Aussi avons-nous trouvé plus commode de traiter l'ensemble du distillat par des sels déshydratants ou mieux par des solutions concentrées de ces sels. La présence d'un excès de liquide accessoire, dû à la réunion des deux couches, favorise la déshydratation et empêche l'entraînement d'alcool dans la solution saline.

Déshydratation du mélange ternaire par une solution concentrée de carbonate de potasse. — Dans le cas de l'emploi du benzène, la composition en volume à + 15° de l'ensemble du mélange ternaire est sensiblement la suivante :

	0/0	
Eau................	6	(légère contraction)
Benzène............	72.8	
Alcool.............	21.5	
	100.3	

Si l'on agite 100 vol. de ce mélange non homogène avec par exemple 100 vol. d'une solution concentrée de carbonate de potasse (densité 1,542), on élimine 5 vol. d'eau dans la solution saline et on obtient un mélange clair d'alcool et de benzène.

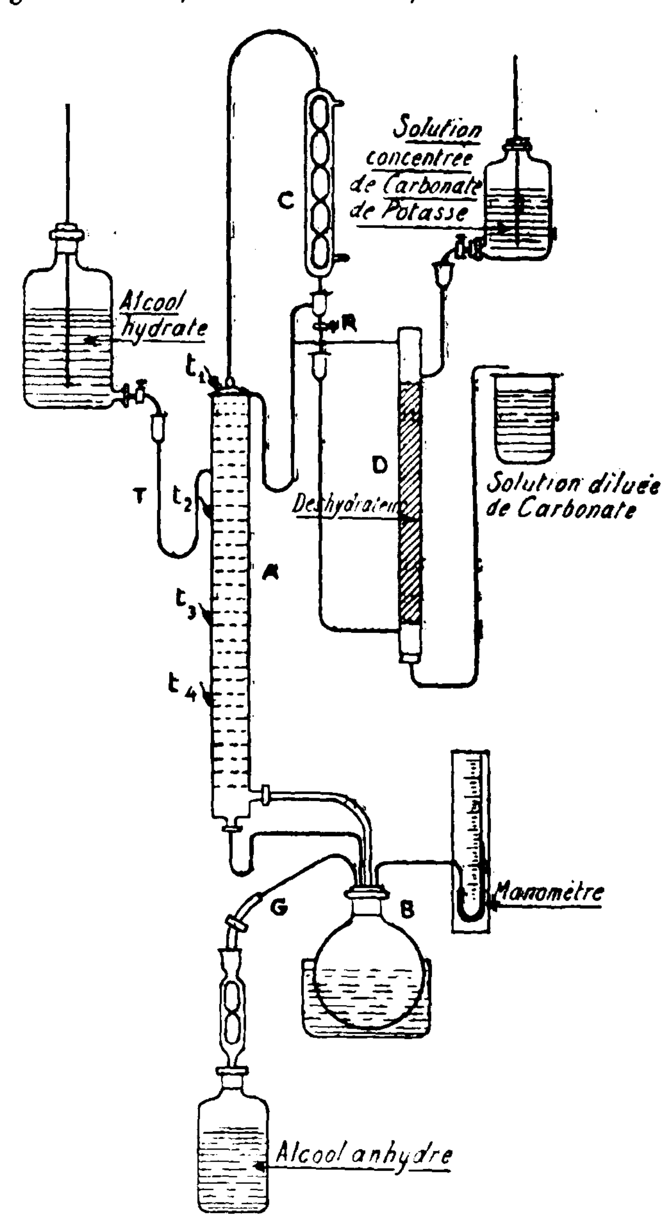
La quantité d'eau extraite varie très peu avec le pourcentage de solution saline utilisée. Ainsi, en traitant 100 vol. de mélange ternaire total par 25 vol. seulement de solution concentrée de carbonate de potasse, on lui retire encore 4vol,5 d'eau sur les 6 vol. que contenait primitivement le mélange. Il n'est évidemment pas possible de diminuer au delà d'une certaine limite la quantité de solution saline utilisée pour la déshydratation ; on risquerait, en effet, d'entraîner de l'alcool dans la solution de carbonate devenue trop diluée, mais on dispose cependant d'une très grande marge. C'est ainsi qu'en adoptant le chiffre de 25 vol. de solution concentrée de carbonate pour la déshydratation de 100 vol. de mélange ternaire, on trouve que l'alcool entraîné dans la solution saline correspond seulement à 0,16 vol., ce qui représente une perte négligeable, 0,21 0/0 de l'alcool mis en œuvre, ce dernier étant supposé à 96° G. L.

L'opération de déshydratation ainsi envisagée présente une grande souplesse et exige une surveillance minimum.

Ces différents points étant établis, voici le mode opératoire et l'appareil que nous préconisons pour la préparation de l'alcool absolu au laboratoire.

Appareil permettant la préparation d'un litre à l'heure d'alcool absolu. — Dans une petite colonne métallique A de 6 cm. de diamètre intérieur, comportant 30 plateaux espacés de 26 mm., on fait arriver les vapeurs fournies par un ballon Pyrex B de 3 litres de capacité chauffé au bain d'huile et préalablement chargé de 1l,5 d'alcool environ. Les vapeurs traversent la colonne et arrivent au réfrigérant où elles sont condensées. Le robinet *R* étant fermé, le liquide reflue sur le sommet de la colonne et vient remplir les plateaux de proche en proche (la capacité d'un plateau est d'environ 22 cc.) Un petit manomètre permet de contrôler l'intensité de la distillation. Par le tube T, débouchant quelques plateaux au-dessous du sommet de la colonne, on introduit du benzène par fractions de 50 cc. en attendant quelques minutes après chaque addition. Le thermomètre t^1 placé à la partie supérieure, accuse aussitôt une baisse importante de température, puis de proche en proche, les thermomètres t^2 et t^3 ; après quelques minutes de fonctionnement, le liquide qui s'écoule du réfrigérant devient trouble ; le thermomètre t^1 indique alors une température voisine de 65° correspondant au point d'ébullition du mélange ternaire à composition constante ; à ce moment, on ouvre légèrement le robinet pour envoyer une fraction du liquide distillé à la partie inférieure du déshydrateur *D*. Celui-ci se compose d'un tube d'environ 75 cm. de hauteur et de 30 mm. de diamètre garni de petits anneaux Raschig en verre. Il est aux 3/4 rempli d'une solution concentrée de carbonate de potasse. Le mélange ternaire eau-alcool-benzène est obligé de traverser cette solution qui lui enlève la presque totalité de son eau. En se basant sur les chiffres donnés précédemment, on voit qu'il

faudra faire passer dans le déshydrateur un minimum de 1360 cc. de mélange ternaire et, à contre-courant, environ 340 cc. de solution



saline pour obtenir la déshydratation complète de 1 litre d'alcool à 96° (contenant environ 64 cc. d'eau). La solution saline est ramenée à sa densité initiale par simple ébullition poussée jusqu'à l'obtention d'une température de 113°,5.

Le mélange trouble de benzène, d'alcool et d'eau, après avoir traversé le déshydrateur est devenu limpide, on le fait refluer sur le sommet de la colonne. L'addition de benzène par le tube d'alimentation est arrêtée dès que le thermomètre t^1 placé 6 plateaux

au-dessus du ballon Pyrex accuse une très légère baisse de température (2° par exemple). Il faut environ 750 cc. ponr atteindre ce résultat. A partir de ce moment l'appareil est en ordre de marche; il suffit d'alimenter en alcool hydraté à la vitesse voulue et d'extraire une quantité correspondante d'alcool absolu du ballon Pyrex par le tube G.

Après chaque arrêt de l'appareil, la déshydratation peut être reprise sans autre précaution que de remplacer la petite quantité de benzène qui a pu disparaître par évaporation.

L'appareil que nous venons de décrire permet de produire 1 litre à l'heure d'alcool rigoureusement anhydre en partant d'alcool à 95°. Si l'on augmente la vitesse d'alimentation, le degré de l'alcool obtenu diminue lentement; il est encore de 99°,6 pour un débit de 2 litres à l'heure, à condition toutefois que la colonne soit chargée de benzène à son maximum. Bien entendu, la quantité de mélange ternaire à faire passer dans le déshydrateur est fonction de la vitesse d'alimentation.

Contrôle de l'alcool obtenu. — Pour contrôler l'absence de benzène dans l'alcool absolu, on dilue une prise d'essai avec trois ou quatre fois son volume d'eau, puis on distille très lentement en recueillant seulement les toutes premières gouttes. Si l'alcool absolu contient du benzène, le distillat donne un trouble avec l'eau; ce trouble est d'autant plus accentué que la quantité d'hydrocarbure est plus grande; on peut retrouver ainsi jusqu'à 1/10.000 de benzène.

Le benzène n'est pas le seul liquide accessoire susceptible d'être envisagé; outre le trichloréthylène, étudié dans une précédente communication (1), certains carbures à points d'ébullition sensiblement fixes tirés des essences de pétrole possèdent des propriétés très intéressantes, mais au laboratoire leur emploi ne s'impose pas.

Généralisation de la méthode. — Les indications contenues dans cette étude se rapportent à de l'alcool sensiblement pur. On peut se demander ce qu'il adviendrait si l'alcool à traiter contenait des impuretés et en particulier des impuretés plus volatiles que lui. Dans quelques cas, la déshydratation se trouverait entravée ou même rendue impossible par suite de l'accumulation des impuretés au sommet de la colonne, mais il est intéressant de noter que, moyennant quelques modifications de détail à l'appareillage, on pourrait encore appliquer le procédé avec avantage. Par exemple, dans le cas d'un alcool contenant du méthanol ou de l'acétone, il est possible de profiter de la déshydratation pour séparer quantativement ces produits à l'état pur.

Indépendamment de la préparation de l'alcool absolu, l'appareil décrit dans cette étude permet la déshydratation au laboratoire de bon nombre de substances difficiles à traiter par les moyens ordinaires. On peut en outre, envisager son emploi à la réalisation de certaines réactions chimiques au cours desquelles il y a production d'eau qu'on a intérêt à écarter au fur et à mesure; nous aurons sans doute l'occasion de revenir sur quelques applications de ce genre.

(Laboratoire de recherches des distilleries des Deux-Sèvres.

(1) GUINOT, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 1623.

N° 86. — Les micelles d'amidon sont-elles des complexes à plusieurs degrés d'amyloso-phosphates et d'amyloso-silicates alcalino-terreux? par G. MALFITANO et M. CATOIRE.

(26.6.1925.)

Nous appelons micelle le complexe de complexes. En partant du type structural des complexes selon Werner :

$$(M_x a) \pm \quad b_y \mp$$

nous admettons la possibilité de complexes de deuxième degré composés aux dépens des premiers :

$$[(M_x a b_y) p (M_x a)] \pm \quad b_y \mp$$

et même de troisième degré :

$$\{ [(M_x a b_y) p (M_x a) b_y] q [(M_x a b_y) p M_x a)] \} \pm \quad b_y \mp$$

Cette hypothèse (1) implique les quatre conditions suivantes :

1° La divisibilité en unités de grandeur échelonnée selon une raison géométrique;

2° La dualité des composants, l'un M non électrolyte et l'autre *a b* électrolyte;

3° La dissimulation d'un des ions *a* en totalité et des ions de signe contraire *b* en partie;

4° L'état de tels complexes doit dépendre de l'ionisation, donc de la nature et de la valence de leurs électrolytes.

L'expérience permet de vérifier ces quatre conditions dans l'amidon : 1° Celui-ci, en effet, dans l'eau, ne se dissout pas comme le glucose, mais déflocule, c'est-à-dire se divise en unités de tailles très différentes; 2° il est constitué par de la matière organique $C^6H^{10}O^5H^2O$ et de phosphates et de silicates alcalino-terreux dont le taux moyen peut être rendu constant par une purification paraissant suffisante; 3° des ions de ces sels $PO^4\equiv$ et $SiO^4\equiv$ sont en totalité masqués et les cations sont masqués seulement en partie à l'action des réactifs; 4° les modifications. l'amylolyse. la dextrinisation et celles en sens inverses, dite de rétrogradation, gélification, coagulation dépendent de la réaction acide ou neutre et surtout des cations naturellement apportés ou artificiellement fixés.

Dans ce mémoire nous exposerons les faits les plus saillants dans le but de contribuer à la connaissance de ce composé biologique si important, mais aussi en vue de justifier l'hypothèse de la complexité moléculaire à plusieurs degrés comme théorie de l'état micellaire adéquate à coordonner les connaissances des colloïdes proprement dits.

I. — *Défloculation.*

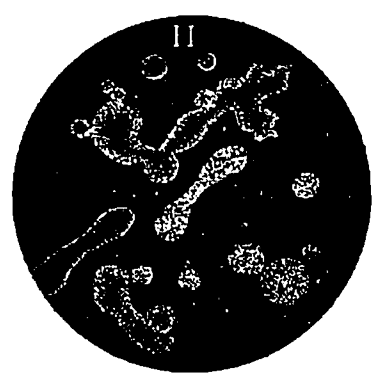
Nous appelons ainsi la désagrégation dans un liquide d'une matière qui s'y divise en unités perceptibles, lesquelles, à leur tour, se divisent en unités imperceptibles individuellement, mais dont l'ensemble forme un trouble; ces unités de deuxième ordre se

(1) *C. R.*, 1906, t. 9, p. 3.

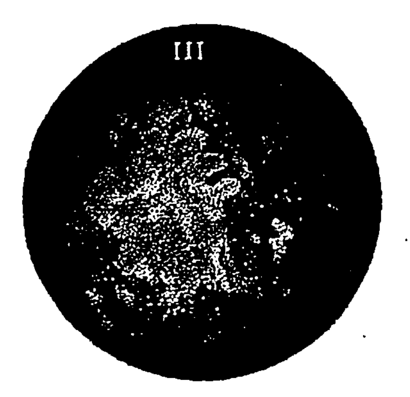
Formes de gelée d'amidon, obtenue par congélation des empois, observées à l'ultramicroscope, pendant le processus de défloculation.



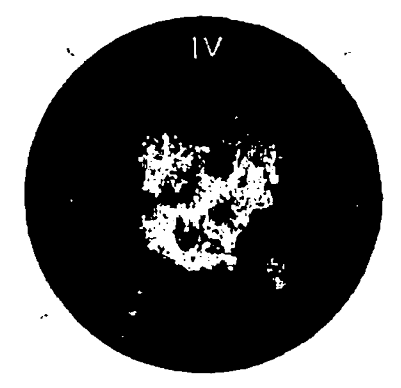
Filaments et globules transparents, agrandis 200 fois environ, avant le chauffage.



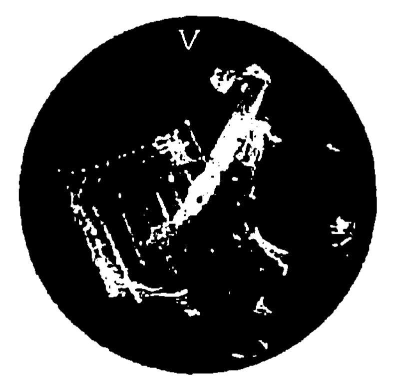
La même préparation, au même grossissement, après chauffage à 70°.



La même préparation, agrandie 400 fois environ, après chauffage à 80°.



La même préparation, au même agrandissement, chauffée à 90-95°, après 24 h. dans la glacière.



Feuillets non chauffés, constitués de granules distincts et uniformes.



Préparation des cristaux du glucose en conditions comparables.

divisent encore et alors le liquide tend à devenir limpide. Ce processus diffère irréductiblement de la dissolution proprement dite des matières, qui se divisent directement en unités, molécules et ions sans altérer la limpidité du milieu.

On sait que l'amidon dans l'eau chaude se gonfle et se désagrège en empois troubles et visqueux ou en gelées épaisses et opaques, alors que les dextrines, maltose et glucose dans lesquels il est susceptible de se transformer donnent des solutions (1). L'étude peut en être menée avec plus d'évidence et une certaine précision en prenant comme objet, au lieu de grains naturels, des bâtonnets, globules et feuillets (voir figures) formés d'une gelée compacte obtenus par congélation d'empois bien fluides. Choisissons dans un lot du produit de la congélation des formes bien transparentes comme des baguettes et billes en verre. Chauffons-les modérément entre lame et lamelle du microscope; ces petites masses se gonflent, perdent leur transparence et la netteté de leurs contours. A l'examen ultramicroscopique tout leur volume apparaît modifié; l'eau ne l'imbibe pas uniformément, mais semble s'être interposée dans une trame qu'elle met ainsi en évidence; en chauffant davantage, la masse devenue encore plus volumineuse, se défait en petits flocons qui apparaissent comme des nuages sans contours définis; lorsqu'on chauffe encore plus, ces nuages se dissipent dans le liquide devenu opalescent; la limpidité n'est atteinte qu'à une température encore plus élevée. Il est possible, en chauffant avec ménagement et en observant ensuite à froid, de voir, après quelques heures, réapparaître les petits nuages qu'on avait perdu de vue. Le produit de la congélation n'est pas constitué seulement de formes transparentes, mais aussi de formes en feuilles, bâtonnets et globules qui sont opaques et dont la texture semble, sauf quelque irrégularité accidentelle, très uniforme; ceux-là chauffés comme précédemment, se gonflent aussi et se transforment en un amas de petits grumeaux qu'on peut éparpiller pour les observer individuellement; car ils sont encore assez réfringents; à mesure qu'on chauffe, ils se gonflent à leur tour et s'étalent en une tache bleuâtre sans contours nets, qui se désagrège surtout à la périphérie en taches plus petites, comme dans le cas précédent; un chauffage à plus haute température fait disparaître toutes formes visibles, le liquide passe ensuite de l'opalescence à la limpidité. Les formes de gelées d'amidon produites par la congélation, qu'elles soient transparentes ou opaques, sont constituées d'amas et chapelets de micelles divisibles en micelles d'au moins trois tailles différentes, comme on le voit mieux en les chauffant dans de l'eau alcoolisée; on obtient ainsi des liquides laiteux qui, observés à l'ultramicroscope, sont constitués de granules réfringents, les uns nettement visibles, les autres à peine perceptibles individuellement, d'autres accusés par l'opalescence du liquide.

Dans des conditions analogues, le glucose soit en cristaux, soit en petites masses ne fait que diminuer de volume (2) jusqu'à

(1) *C. R.*, 1913, t. 5, p. 5.
(2) *C. R.*, 1913, t. 2, p. 6.

ne former qu'un point qui disparaît tout à coup dans le liquide demeuré toujours transparent ; tout se passe dans ce cas de dissolution typique, comme si l'action du liquide n'était que superficielle. Par contre, la défloculation apparaît ici comme due à un processus d'expansion. comme si une action centrifuge désagrégeait en même temps tout le volume de la gelée en ses parties constituantes et en des parties de ces parties ; action, qui semble due à l'ionisation puisque, comme nous le verrons, elle se produit soit par chauffage, soit par intervention d'acide fort ou de base alcaline.

La floculation, c'est-à-dire le processus inverse, est le fait que des empois, fluides et limpides à chaud, ne se modifient pas immédiatement, par refroidissement, mais avec le temps ils deviennent opalescents puis troubles dans tout le liquide à la fois ; à la concentration de 3 0/0, ils forment des gelées, plus dilués ils forment un sédiment très volumineux dans lequel l'observation ultramicroscopique permet de retrouver les formes qu'on avait perdues de vue par défloculation. Par contre des solutions de glucose à 30-40 0/0 restent inaltérées à froid et, si des cristaux s'y forment, c'est localement sans que l'aspect du reste du liquide soit altéré.

La filtration (1) d'empois peu concentrés (0,1 0/0) et ayant été chauffés à l'ébullition, qui, à froid, demeurent suffisamment fluides. montre que la matière amylacée, contrairement aux sucres. est constituée de particules de tailles différentes ; ce n'est pas seulement que la filtration devient de plus en plus lente mais aussi que les portions du filtrat laissent de moins en moins de matière sèche ; ce qui ne peut être expliqué autrement qu'ainsi : le filtre, en se colmatant, ne laisse passer que des micelles de moins en moins volumineuses ; et, sans qu'il puisse être question d'un fractionnement tant soit peu rigoureux, il faut voir là l'impossibilité pour l'amidon de se désagréger en particules de grandeur uniforme.

Etant donné qu'indiscutablement l'amidon est dans les empois divisé en parties très différentes et très facilement variables, il ne peut être question non plus de mesures de pression osmotique, de tonométrie et de cryoscopie qui renseignent quant à la grandeur des micelles. Et le fait que la floculation, qui rétrécit ces micelles et la gélification qui les agglutine, soit possible au gré de la température, de la concentration, des laps de temps. est bien mis en évidence par l'effet de la congélation ; les empois les plus fluides. les liqueurs même préparées avec de l'amidon dit soluble ou avec des dextrines, étant congelées en un glaçon compact, après le dégel sont modifiés d'une manière persistante et contiennent la matière amylacée en ces globules, bâtonnets et feuillets dont nous avons parlé plus haut. ce qui constitue une différence frappante avec les solutions véritables.

Pour dire nettement en quoi consiste cette différence irréductible, nous comparons la défloculation et la floculation au schéma de l'unité arithmétique divisée en dixièmes, et ceux-ci en centièmes, etc., tandis que nous comparons la dissolution et la cristallisation au

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1912, t. 15, p. 4.

schéma de la formation des nombres entiers par addition ou soustraction d'unités toutes du même ordre. Sous la complication des phénomènes il faut découvrir la régularité sous-jaceute pour les rendre intelligibles. Le schéma de la complexité moléculaire à plusieurs degrés seul permet l'explication progressive des phénomènes ici en question, qui sont des plus compliqués en chimie.

II. — *Purification.*

La notion de pureté en chimie n'est pas univoque et doit être défluie dans chaque cas particulier; sa signification rigoureuse concerne un ensemble d'unités matérielles toutes identiques; ceci n'est déjà plus le cas pour la solution d'un composé quelconque. Dans une acception plus large on a le droit d'appeler pure une solution contenant des molécules, dont une partie est décomposée en d'autres molécules et ions qui, suivant un équilibre réversible, peuvent se recombiner, tel est le cas des électrolytes et surtout des sels hydrolysables et réversibles. Il faut encore élargir la notion de pureté, lorsque la réversibilité n'est plus réalisable comme dans le cas des colloïdes; eu ce cas des micelles de différents ordres sont présentes, accompagnés de molécules et d'ions issus de leur décomposition; ce n'est que ce dernier cas que nous allons prendre en considération ici.

L'amidon naturel, la fécule de pomme de terre surtout est fourni par le commerce dans un état de propreté qui donnerait l'illusion de la pureté, s'il n'était naturel de soupçonner et facile à constater, en dissolvant cette fécule dans HCl faible, la présence de matières étrangères et en particulier de sable très fin. Nous avons essayé de séparer les grains d'amidon des particules étrangères par lévigation d'une suspension à 5 gr. au litre dans un appareil où elle montait, à trois reprises, à la hauteur de 1m,80 avec une vitesse mesurée par le débit de 3-5 litres par heure. Or, malgré le rendement très faible, les échantillons de fécule ainsi obtenus contenaient toujours quelques milligrammes 0/0 de sable très fin. La difficulté de préparer de la fécule exempte de matières étrangères, débris cellulaires et sable fin, est plus sérieuse qu'on ne le pense; en effet, nous en avons préparé en partant de pulpe de pomme de terre et, malgré toutes les précautions, les résultats étaient peu satisfaisants; même, il n'est pas improbable que des concrétions minérales ne puissent exister incluses ou adhérentes aux grains d'amidon. Le seul procédé pour éliminer les corps étrangers à l'état de poussière consiste à préparer des empois très dilués, à les laisser déposer et à ne prendre que la partie supérieure du liquide limpide qui peut, d'ailleurs, être filtrée au travers du papier Chardin ou de feutre assez serré. Quant à l'élimination des matières étrangères dissoutes, la dialyse et l'ultrafiltration ne sont pas utilisables surtout à cause de l'altérabilité des empois. C'est le fractionnement par congélation qui est le procédé de choix.

Chauffons des portions de 10 gr. de fécule de pomme de terre dans 1 litre d'eau sans dépasser 75-80° ; la plupart des grains sont alors très gonflés et leurs enveloppes déchirées, une partie de

l'amidon est diffusée dans la liqueur; on laisse déposer les empois ainsi obtenus et refroidis, un jour ou deux, dans des cylindres; environ le quart ou le tiers du volume est alors constitué par un liquide limpide qu'on décante et dont la teneur en amidon est environ de 1 à 2 gr. au litre. Ce sont ces portions limpides, au point qu'il est inutile de les filtrer, après les avoir concentrées par évaporation dans un vase en nickel, qu'on soumet à la congélation. Après décongélation, la sédimentation se fait rapidement, le dépôt est constitué de bâtonnets, globules et feuillets, qu'on décante et qu'on lave. Le *produit* est redissout de nouveau en chauffant cette fois à 100°. Il est suffisant de répéter l'opération trois ou quatre fois parce qu'alors le liquide clair de la décongélation ne change plus d'une opération à l'autre et ne contient que quelques décigrammes d'amidon au litre avec une proportion de sels environ au même taux que dans la matière coagulée. L'amidon ainsi obtenu est lavé à l'eau d'abord, ensuite avec de l'alcool de plus en plus fort dans lequel il convient de le laisser macérer et même de le chauffer afin de l'obtenir à l'état sec semblable à du coton; faute de ces précautions, la matière en se desséchant, s'entasse comme du carton-pâte.

100 gr. du produit ainsi préparé, brûlés, laissent comme cendres en moyenne 150 mgr. constitués de phosphates et de silicates alcalino-terreux. La fécule employée laissait en moyenne 250 mgr. de cendres de même constitution. Par le même procédé, l'amidon de maïs donne un résultat analogue avec cette différence que le taux des cendres est moindre, 100 mgr. environ, et leur teneur en SiO^2 est plus abondante.

Chauffons les empois à une plus haute température, jusqu'à 130°, pour pousser davantage la séparation entre la matière organique et la matière minérale; il faut toutefois débuter par une opération où l'empois a été chauffé pas plus qu'à 100°, afin d'éliminer la majeure partie des sels, autrement en leur présence, surtout à cause de leur alcalinité, l'amidon est si profondément altéré que la congélation a peu ou même pas du tout d'effet; le produit des opérations précédemment décrites fournit des empois qui peuvent être chauffés jusqu'à 150° sans cet inconvénient. Nous avons opéré dans des vases en quartz avec de l'eau soigneusement redistillée, dont la conductivité électrique était minime $K = 1 \times 10^{-6}$ (1) : l'opération peut être répétée un nombre de fois indéfini, puisqu'au dégel le liquide contient environ 10 mg. de matière amylacée au litre et sa conductivité électrique reste autour de $K = 4 \times 10^{-6}$, voisine de celle qu'aurait la même eau par le seul contact avec la matière coagulée avec des vases et l'air. Il faut donc croire qu'au delà de cette limite le fractionnement n'avance plus. Le produit ainsi obtenu est très facilement soluble et se colore par l'iode en violet, ce qui prouve qu'il est déjà assez profondément dextrinisé; cependant, à l'incinération on a trouvé encore 20 mg. environ 0/0 de cendres et probablement une partie de l'acide phosphorique avait été perdue pendant l'incinération.

(1) *C. R.*, 1910, t. 2, p. 11.

Le fractionnement par congélation n'aboutit pas à une véritable purification, mais il prouve que les phosphates et les silicates sont si intimement liés à la matière amylacée qu'en s'efforçant d'en opérer la séparation c'est à une transformation très profonde, à une dextrinisation qu'on aboutit ; et tant que l'amidon forme des empois, que la congélation a pour effet de le ramener à l'état de gelée, il n'est jamais exempt de cendres. Le fait que les propriétés de l'amidon lui-même se modifient à mesure qu'on soustrait la part minérale, nous autorise à considérer ces sels comme de véritables constituants de l'amidon proprement dit, c'est-à-dire celui dont les empois sont colorables en bleu par l'iode.

III. — *Action des réactifs.*

Il ne sera question ici que des réactions de la partie minérale des micelles telles qu'elles se manifestent à l'analyse des cendres et notre attention a été dirigée surtout à discerner les cas de substitution des cas d'addition.

La préparation de l'amidon dit soluble par macération dans HCl est très instructive à cet égard. On sait que les grains ne sont presque pas modifiés histologiquement après macération à la température ordinaire dans HCl *n* : le liquide de macération, filtré à travers du papier, se colore en violet par l'iode ; son extrait sec à 100° est charbonneux et, incinéré, laisse des cendres qui donnent la réaction de l'acide phosphorique, mais sont en grande partie constituées de chlorures alcalins et alcalino-terreux. Analysons maintenant l'amidon ainsi traité après l'avoir purifié par congélation : cendres totales 0/0 de matière sèche : 76 mg. presque totalement insolubles dans l'eau chaude; après traitement par HCl et épuisement à l'eau, reste un résidu insoluble de 8 mg. environ qui, fondu avec KOH, a été traité pour la recherche de la silice, qu'on peut évaluer à 4-5 mg.; la solution chlorhydrique de ces cendres contenait 30 mg. de P^2O^5. Pour doser l'acide phosphorique total dans cet amidon qui, étant acide, doit en perdre pendant la calcination, nous avons eu soin de le mélanger intimement avec $NaHCO^3$ avant l'incinération et dans ces conditions la teneur de P^2O^5 a été de 67 mg. 0/0 rapportée à 100 de matière sèche. Voici en regard les chiffres de l'analyse de la fécule non traitée par HCl, mais purifiée également par congélation : cendres totales : 150 mg. dont 6 mg. solubles dans l'eau chaude, 20 mg. insolubles dans HCl, dont 14 mg. insolubles après fusion avec KOH, dont 5-6 mg. volatilisables par HF. La teneur en P^2O^5 était de 71 mg. 0/0 de matière sèche. En comparant ces chiffres, on constate que l'amidon par macération prolongée, pendant trois semaines environ, dans un grand volume de HCl *n* et ensuite purifié par congélation ne perd que le tiers environ de la totalité de ses cendres et surtout la partie soluble dans l'eau de celle-ci, mais que sa teneur en P^2O^5 ne change presque pas. Remarquons de plus l'absence de Cl dans ce produit, constatée par la réaction avec $AgNO^3$ en détruisant l'amidon par HNO^3. Si nous avons trouvé de l'acide phosphorique dissous dans la liqueur de macération, c'est qu'une partie de l'ami-

don était passée dans la liqueur comme l'accuse la réaction des dextrines.

La signification de ce résultat reste la même pour l'amidon de maïs lorsqu'on opère avec différents acides et non seulement par macération à froid mais encore en les faisant agir sur les grains plongés dans l'alcool bouillant. Faisons remarquer surtout que même dans le cas de l'action de H^3PO^4 on ne constate pas la fixation de nouvelles portions de $PO^4 \equiv$ puisque l'analyse montre la même teneur, plutôt moindre, de cet anion dans l'amidon traité.

Si l'on voulait faire agir les acides plus profondément, on pourrait songer à les ajouter aux empois; mais dans ce cas la purification par congélation est impraticable, comme nous l'avons dit plus haut; d'autre part, en précipitant par l'alcool des empois acidifiés, on obtient des résultats variables et dans certains cas même un produit dans lequel la proportion de phosphates et de silicates est plus abondante que dans la matière initiale, à cause, probablement, du fait que la précipitation entraîne surtout les micelles plus riches en sels alcalino-terreux.

En somme, il est vraisemblable que des phosphates et des silicates alcalino-terreux complexes au voisinage de la neutralité, se sont transformés en ces mêmes sels acides par substitution d'une partie des cations, surtout des cations polyvalents aux dépens des H^+.

L'ammoniaque est sans effet notable sur les grains d'amidon mis à macérer dans les solutions aqueuses ou lorsqu'elle est ajoutée en petites quantités aux empois. Par contre, les solutions de KOH et NaOH ont une action très énergique et, comme nous l'avons dit précédemment, comparable à celle du chauffage. Il faut opérer avec des solutions de concentration inférieure au 1/10 *n*, pour y délayer des grains de fécule qui, dans ce cas, fixent NaOH et KOH sans en être trop altérés. On sait que les lessives de KOH ou NaOH, ajoutées aux empois, dissolvent davantage une partie de l'amidon et en précipitent l'autre partie; cette dernière, lavée par l'alcool et desséchée, est encore un produit où la proportion des sels alcalino-terreux est plus considérable que dans la fécule initiale (0,5 0/0).

L'action des sels sur les grains d'amidon par macération dans leurs solutions, ou par addition aux empois pendant le chauffage, ou après refroidissement, ne peut être mise en évidence qu'au moyen du procédé de purification par congélation; c'est ainsi seulement, qu'on peut faire la part de ce que l'amidon retient chimiquement et de ce que, étant une matière spongieuse, il retient accidentellement. Voici par exemple l'analyse des produits retirés d'empois, additionnés de sels, soumis à quatre reprises à la purification par congélation :

Produits sans addition : cendres totales 325 mg; cendres insolubles dans l'eau, 262 mg.

Produits additionnés de NaCl : cendres totales 269 mg.; cendres insolubles, 136 mg.

Produits additionnés de $MgCl^2$: cendres totales 370 mg.; cendres insolubles 325 mg.

Produits additionnés d'alun : cendres totales 433 mg.; cendres insolubles, 393 mg.

On voit que le produit sans addition de sels étrangers a ici une teneur en cendres plus élevée que dans le cas précédent; c'est que, cette fois, nous avons opéré avec de l'eau distillée ordinaire et ces cendres contiennent probablement un surplus de Ca et de Fe provenant des impuretés de l'eau; ceci, d'ailleurs, met en relief le fait que lorsque la même eau avait été additionnée de 10 gr. environ au litre des sels susmentionnés la quantité des cendres du produit n'en était pas beaucoup plus augmentée; toujours est-il que l'action de ces sels se manifeste par la substitution des cations naturellement présents aux dépens des cations additionnés comme nous l'avons qualitativement constaté; tandis qu'ici non plus, nous n'avons pas constaté la présence d'anions étrangers. En opérant, comme nous le faisons, sur des produits purifiés par congélation, c'est-à-dire en nous mettant à l'abri de la complication de l'adsorption exclue par la constatation de l'absence des anions, la variation quantitative et qualitative des cendres par action des sels neutres semble se réduire à la substitution entre une partie des cations.

La théorie faisait prévoir et l'expérience semble le confirmer que l'action des réactifs minéraux les plus variés ne se manifeste sur la partie saline des micelles que par la substitution, d'ailleurs, partielle, des cations, tandis que les anions phosphorique et silicique, combinés aux micelles semblent dissimulés et, en tout cas, jamais ne sont substitués par des anions étrangers.

IV. *Modifications de l'amidon.*

Nous groupons ici des recherches en vue de relier la défloculation et la floculation à la dissociation électrolytique de l'eau et des sels combinés aux micelles.

La défloculation de l'amidon étant très différente de la dissolution des sucres, on a supposé, par analogie avec les polysaccharides, que l'amidon serait un produit de condensation du type des éthers ou des lactones. Or, une telle hypothèse est invraisemblable du fait de la dextrinisation par simple dessiccation, donc dans des conditions où une déshydratation et non une hydrolyse peut avoir lieu. Nous pouvons citer des expériences exécutées sur l'amidon purifié (1) qui, desséché à des températures échelonnées, analysé par combustion et par la pesée de CO^2 et H^2O, montrent en effet que c'est à mesure que cet amidon perd des molécules H^2O, qu'il devient de plus en plus soluble. Ce qui nous paraît plus important c'est que le début et l'allure de cette dextrinisation par dessiccation sont liés à la nature et aux valences des cations qui saturent les acides phosphorique et silicique associés à l'amylose.

Les grains naturels d'amidon déjà souvent faiblement acides comme on sait, ne cèdent à l'eau, même après une longue macération, aucune trace de matière amylacée; ayant été desséchés à 70°, ils cèdent déjà environ le dixième de leur poids de matière colorable en bleu par l'iode; mais ils ne se gonflent, ni ne s'agglo-

(1) *C. R.*, 1912, t. 12, p. 11.

mèrent dans l'eau froide; quand on les chauffe, on obtient encore, suivant la concentration, des empois et des gelées; desséchés davantage à des températures plus élevées, jusqu'à 100°, la quantité cédée à l'eau, augmente et l'aptitude à former des empois et des gelées tend à disparaître; enfin, on obtient des grains un peu brunis, qui dans l'eau froide tombent au fond sans s'agglomérer, mais qui dans l'eau bouillante donnent des liquides semblables aux solutions de glucose. Par contre, les grains primitifs traités par les réactifs soit en solution aqueuse, soit dans l'alcool bouillant, deviennent neutres et fixent des cations étrangers. Ces grains-là, desséchés entre 70-80°, ne cèdent rien à l'eau froide, et montrent une résistance notable à l'action dextrinisante de la chaleur sèche; cette résistance est moindre dans le cas du traitement préalable par NH^4OH, est plus forte dans le cas de sels et bases à cations polyvalents $Ba(OH)^2$ et $MgCl^2$.

C'est la fécule rendue artificiellement très acide, dite amidon soluble, dans laquelle la moitié environ de H^3PO^4 n'est pas saturée, qui se modifie de la manière la plus remarqnable; ces grains cèdent déjà, sans avoir été desséchés, de faibles quantités de matière amylacée à l'eau froide. Dans l'eau bouillante ils donnent des empois considérablement plus fluides ou des gelées bien plus molles que l'amidon naturel; après avoir été desséchés à des températures échelonnées entre 70° et 100°, ils deviennent solubles à froid et inaptes à former des gelées et, enfin, ayant été desséchés à 100°, mis dans l'eau froide, s'agglomèrent rapidement en masses semblables à du glucose et comme celui-ci, à froid, disparaissent peu à peu en un liquide limpide, qui reste tel avec le temps. Par contre, ces grains acides, après avoir été neutralisés par traitement avec les réactifs, comme nous avons dit plus haut, sont dans ce cas remarquablement résistants; en les examinant dans des conditions comparables aux précédentes, après même une dessiccation à 100° pendant plusieurs jours, ils ne se dissolvent à froid que très peu et restent détachés. Dans l'eau bouillante, ils disparaissent en un liquide transparent et fluide, mais qui, à froid, avec le temps reste limpide dans le cas du traitement préalable par NH^4OH, devient opalescent dans le cas de $MgCl^2$ et devient une gelée opaque dans le cas de $Ba(OH)^2$.

En chauffant dans l'alcool à 100°, d'une part, et, d'autre part, dans l'alcool à 75° dans des conditions où le chauffage pouvait être prolongé pendant plusieurs jours et en faisant des prélèvements successifs des grains qu'on essorait et desséchait à l'air jusqu'à disparition de l'alcool, nous avons obtenu ce résultat : les grains provenant de l'alcool à 100° deviennent de plus en plus solubles à froid et perdent peu à peu l'aptitude à former, dans l'eau bouillante, des empois et des gelées; par contre, ceux provenant de l'alcool à 75°, malgré le fait qu'ils soient devenus un peu solubles à froid, perdent aussi leur aptitude à former des empois dans l'eau bouillante, mais par une cause toute contraire, c'est que dans l'eau bouillante, ils se gonflent sans se vider complètement de leur contenu et sans s'agglomérer et forment une suspension fortement opaque à chaud; à froid, celle-ci se sépare en une couche claire et

en un sédiment qui occupe les 9/10 du volume. Nous avons essayé de faire rétrograder ces modifications en sens inverse, c'est-à-dire en chauffant les grains provenant de l'alcool à 100° dans l'alcool à 75°, et l'autre, vice-versa, et nous avons constaté que les propriétés acquises pendant le premier traitement ne rétrogradaient que très peu. Nous avons aussi constaté à l'analyse que les grains provenant de l'alcool à 75°, devenus très difficilement défloculables, avaient perdu presque totalement la partie soluble de leurs cendres.

Les micelles d'amidon s'étant hydratées et désagrégées en micelles plus petites par l'effet de l'ionisation de la partie minérale pendant le chauffage, comment restent-elles diffusées après refroidissement puisque leur ionisation, dénotée par la conductivité est très faible ? Pourquoi l'addition d'électrolytes doit elle être massive pour modifier les empois et surtout pourquoi les micelles étant des phosphates complexes, la vérification de la loi de Schultze est-elle si malaisée? A ces questions on a répondu, en éludant la difficulté, par une soi-disant classification des colloïdes en hydrophiles et hydrophobes, laquelle n'est qu'une appellation arbitraire. Le fait que par congélation les empois, apparemment très stables, sont modifiés d'une manière persistante, montre que les micelles d'amidon, bien qu'elles se soient désagrégées grâce à l'ionisation, restent diffusées sans avoir besoin d'être ionisées, c'est probablement à cause de leur poids spécifique, qui est voisin de celui de l'eau et de la lenteur de leur mouvement brownien; la prétendue hydrophilie ne les empêche pas d'être coagulées par congélation. Ce n'est pas non plus la prétendue hydrophilie qui rend les empois tout à fait stables; lorsque ces empois reviennent à leur état antérieur après le dégel parce qu'ils ont été additionnés de HCl ou KOH, alors leurs micelles sont acides ou alcalines, donc ionisées à froid.

Les empois additionnés de quantités massives d'acides ou de KOH ou NaOH, se partagent, comme on sait, en deux parties : une partie qui devient de plus en plus fluide et limpide, qui dans le cas de l'acide est le siège d'une saccharification intense et, d'autre part, un sédiment qui est d'autant plus volumineux qu'il s'agit d'amidon plus riche en sels alcalino-terreux ou ferriques, soit naturellement, soit par traitement. Nous avons porté particulièrement notre attention sur cette partie de l'amidon qui semble constituer surtout l'enveloppe dans la fécule de pomme de terre et une sorte de stroma dans l'amidon de maïs (1), matière à laquelle convient le nom d'amylocellulose.

a) 900 gr. de fécule préparée au laboratoire sont attaqués dans 5 litres de HCl 1/2 *n* d'abord par macération, ensuite à l'ébullition; la liqueur, opalescente à chaud, se clarifie et forme un léger sédiment qui, retiré par décantation, après lavage, desséché à 100° dans une capsule en platine, laisse un poids constant de 4 gr. environ, lequel incinéré laisse 23 mgr. de cendres insolubles dans l'eau, dont 6 mgr. insolubles dans HCl et presque complètement volatilisables par traitement par HF.

(1) *C. R.*, 1922, t. 4, p. 24.

b) 1 kg. de l'écule du commerce est attaquée à l'ébullition par 2 litres HCl 5 fois normal ; après filtration à travers du papier Chardin le liquide est additionné de 2 litres HCl 10 fois normal ; il se forme un sédiment qui, analysé et pesé comme précédemment, laisse 6 gr. de matière sèche, renfermant 18 mgr. de cendres dont 1 mgr. volatilisables par HF.

c) 250 gr. de la même fécule dextrinisée dissous, précipités et analysés comme précédemment laissent 0gr,1 de matière sèche, lesquels laissent en cendres totales 6 mgr. presque complètement volatilisables par HF. On voit que l'acide chlorhydrique précipite une matière amylacée particulièrement riche en phosphates et surtout en silicates alcalino-terreux, dans des conditions où on peut se croire à l'abri des poussières étrangères.

Dans les empois pendant le refroidissement, nous l'avons dit plus haut, on constate microscopiquement et surtout à l'ultramicroscope la tendance à la floculation, c'est-à-dire au rétrécissement des micelles et à l'agglutination entre elles ; en ajoutant aux empois des électrolytes, cette tendance est soit retardée, soit accélérée. Lorsqu'on a affaire à des empois fluides à chaud qui, en refroidissant, se gélifient et deviennent opaques, l'addition d'acide retarde, ou diminue, ou empêche cette modification ; l'addition de NH^4OH l'active, celle de NaOH à petites doses l'active également ; l'addition de sels neutres agit suivant la nature de leurs cations. Lorsqu'il s'agit d'empois préparés avec de l'amidon purifié par congélation au taux de 1-2 0/0, on obtient des liquides très fluides et suffisamment stables, dans lesquels les mesures de la viscosité seules peuvent mettre en évidence l'action des électrolytes. En ce cas, avec le temps, on remarque soit une augmentation, soit une diminution de la viscosité suivant les conditions de concentration et de pureté ; c'est parce que les 2 processus de rétrécissement micellaire et d'agglutination ont lieu en même temps et qu'ils ont des effets contraires sur la viscosité. Nous interprétons ainsi tout un ensemble de résultats très compliqués ; toujours est-il que, lorsqu'on se place dans des conditions suffisamment simples d'expérimentation, l'action des électrolytes se manifeste dans un sens ou dans un autre de sorte qu'on peut affirmer que la défloculation et la floculation sont dominées par l'état de la partie saline de la micelle. Ainsi trois échantillons d'amidon, le premier sans traitement préalable, le deuxième après traitement avec NaCl, le troisième avec MgCl sont chauffés dans l'eau toutes choses égales d'ailleurs. Au début ces amidons montrent une viscosité presque égale, mais après deux jours leur viscosité varie dans l'ordre suivant : 1 : 0, 8 : 1,6.

Toutes les expériences que nous venons d'exposer quant à l'effet de la valence des cations sur les modifications de l'amidon sont des vérifications, bien qu'indirectes de la loi de Schulze.

Enfin, voici un fait (1) qui nous paraît inexplicable par toute autre hypothèse que celle que nous défendons. Chauffons seulement à 80° 0,5 gr. de grains d'amidon de pomme de terre ou

(1) *C. R.*, 1923, t. **12**, p. 10.

de maïs dans 100 parties d'eau; l'empois reste fortement trouble et, par refroidissement se sépare, avec le temps, en deux couches. La partie claire, décantée et congelée, donne un produit qui, encore humide, chauffé, déflocule comme l'amidon initial; par contre, desséché à la température ordinaire, comme nous l'avons dit et après avoir été lavé à l'alcool, ce produit forme de petits morceaux de gelée qui dans l'eau bouillante sont très résistants, et il faut chauffer jusqu'à 150° pour obtenir un empois limpide qui, aussitôt refroidi, flocule et forme un sédiment. A l'analyse des cendres, on constate l'absence de la partie soluble dans l'eau, c'est-à-dire de phosphates, soit acides, soit alcalins. Bien entendu, par macération dans les acides ou par dessiccation à 100° ce produit se dextrinifie facilement. On doit donc admettre que les micelles défloculent et diffusent facilement grâce à l'ionisation de leur partie saline lorsque celle-ci est encore acide ou alcaline. Ensuite lorsqu'elles ont substitué leurs cations monovalents contre des cations polyvalents, qui existent dans le liquide, et qu'ainsi il s'est formé des phosphates alcalino-terreux difficilement dissociables, elles constituent maintenant des micelles qui desséchées défloculent très difficilement.

Les deux modifications, la défloculation qui va vers la dextrinisation et la floculation qui bien qu'elle ne reconstitue jamais plus la structure naturelle, va vers une transformation très résistante de l'amidon, sont symétriques et vont dans le même sens que la solubilité ou l'insolubilité des phosphates et silicates alcalino-terreux que l'amidon contient. Ceux-ci se dissocient de plus en plus à mesure qu'ils deviennent plus acides; tandis que par l'action des alcalis, ils s'aggrègent et lorsqu'ils peuvent fixer des cations polyvalents, ils s'aggrègent en masses durablement résistantes.

C'est dire que la quatrième déduction, la plus concluante, de notre hypothèse semble être vérifiée.

Résumé.

Tous les faits exposés ici auraient formé un ensemble très confus sans la netteté de l'hypothèse adoptée.

Tels qu'ils apparaissent par leur concordance ils confirment l'hypothèse : l'amidon est vraisemblablement constitué par les complexes d'amyloso-phosphates et amyloso-silicates alcalino-terreux, tantôt acides, tantôt neutres. Nous posons avant toute autre désignation celle de la structure du composé que nous considérons comme un complexe au sens précis que cette notion a dans la chimie actuelle, puis nous posons le nom de la matière organique l'amylose $C^6H^{10}O^5.H^2O$ avant celui du sel parce que celle-ci est en proportion très grande par rapport au sel. Il y a de 100 à 300 molécules $C^6H^{10}O^5.H^2O$ pour un atome de P; le nombre des atomes de Si est 10 fois moindre que ceux de P dans l'amidon de pomme de terre, il est environ de la moitié de P dans l'amidon de maïs.

Il ne peut être question que d'assigner une composition moyenne à ces matières, car manifestement ce sont des mélanges de com-

posés très variés et très facilement variables pendant les manipulations.

Sans doute, les matières amylacées contiennent des polymères et vraisemblablement des polymères de polymères de la molécule $C^6H^{10}O^5$, groupements qui expliquent les propriétés des dextrines de plus en plus solubles et de plus en plus hydrolysables à mesure que les polymères sont plus facilement dépolymérisés : mais nous supposons aussi l'existence du complexe $PO^4(C^6H^{10}O^5.H^2O)_x$, où x pourrait, sans être trop grand, grouper même des centaines de molécules $C^6H^{10}O^5.H^2O$ du fait que ces molécules-là représentent à leur tour non des individus, mais des polymères; c'est en partant d'un tel composé et en supposant que suivant le même schéma de constitution peuvent se former des complexes secondaires aux dépens des complexes primaires que nous expliquons pourquoi les dextrines sont dans l'amidon résistantes à l'hydrolyse et pourquoi cette résistance peut devenir très grande suivant la nature des électrolytes.

L'impossibilité de remonter non seulement des dextrines à l'amidon mais même de l'amidon une fois défloculé à l'amidon tel qu'il se trouve dans les grains naturels, montre qu'on ne peut pas expliquer les propriétés connues des gelées et des empois d'amidon sans invoquer la complexité naturelle que nous supposons.

D'ailleurs, deux hypothèses s'offrent contre la nôtre : celle qui admet que l'amidon constitue seulement un polysaccharide ou un polymère de ces polysaccharides, mais elle néglige la présence et le rôle des sels, donc l'explication du gonflement, de la gélification, et de la résistance à l'hydrolyse. L'autre suppose que l'amidon est formé par des paquets de polysaccharides; elle tient compte de la présence et du rôle de la partie minérale, non pas en tant que constituant, mais comme matière adsorbée, périphérique aux paquets et donc accidentelle. D'après nous, il faut assigner aux acides phosphorique et silicique une situation centrale et leur attribuer un rôle d'éléments constitutifs dont dépendent les propriétés caractéristiques de l'amidon.

Comme conclusion générale, nous exprimons notre persuasion que la théorie de la complexité à plusieurs degrés en partant des atomes d'électricité, en passant par celle entre atomes d'éléments, ensuite par celle entre molécules, aboutit aux composés les plus importants et les plus abondants qu'étudie la géologie et la biologie; ce sont là, à ces échelons supérieurs, des composés colloïdaux que nous aimerions mieux dénommer composés micellaires, pour éviter la confusion de langage actuellement commise qui assimile les émulsions et les suspensions aux colloïdes proprement dits.

Pour tout dire, seule la théorie de la complexité micellaire nous semble adéquate à fournir des schémas pour poser les problèmes que la géologie et la biologie demandent à la chimie de résoudre. Maintenant que le différend entre énergétistes et atomistes est surmonté, la théorie de la complexité générale domine toutes les notions en chimie, les résume en un ensemble coordonné et en fait la clarté.

N° 87. — Sur la préparation et les propriétés du monotropitoside; par MM. BRIDEL et P. PICARD.

(13.6.1925.)

Le monotropitoside (monotropitine) est le glucoside générateur de salicylate de méthyle que l'un de nous a découvert, en 1923, dans le *Monotropa Hypopitys L* (1) et qu'il a retrouvé, en 1924, dans l'écorce fraîche de *Betula lenta L* (2) et dans les racines fraîches de trois espèces de Spirées, *Spiraea Ulmaria L; S. Filipendula L; S. gigantea* var. *rosea* (3).

Le monotropitoside est un glucoside renfermant du salicylate de méthyle, du glucose et du xylose, le glucose et le xylose se trouvant combinés sous forme de primevérose, comme on le verra plus loin.

La teneur des plantes indigènes en monotropitoside est très faible et il aurait été fort difficile d'en obtenir une quantité suffisante pour en faire l'étude complète. L'écorce de *Betula lenta L*, au contraire, en renferme de grandes quantités et le procédé de préparation que nous donnons ci-dessous permet d'en retirer facilement un peu plus de 3 gr. par kilogramme d'écorce fraîche. Nous avons extrait le monotropitoside d'un extrait obtenu avec 20 kilogrammes d'écorce fraîche de *Betula Lenta L.* Cet extrait avait été obligeamment préparé par M. W. M. Billing, directeur du laboratoire biochimique de « The Merrell Company », de Cincinnati (Etats-Unis) (4).

Préparation du monotropitoside. — L'extrait alcoolique a été préparé, à Cincinnati, de la façon suivante :

L'écorce fraîchement coupée (20 kilogrammes) a été rapidement broyée, puis traitée dans un percolateur par 190 litres d'alcool éthylique dénaturé par 5 0/0 d'alcool méthylique. La température de la percolation a été de + 72°, c'est-à-dire suffisante pour provoquer la destruction des ferments de l'écorce. Il y a eu, toutefois, une légère action du ferment sur le glucoside au cours du broyage de l'écorce, car il s'est dégagé, à ce moment, une odeur nette de salicylate de méthyle.

La percolation a duré 4 heures. Le liquide alcoolique qui renfermait environ 1 0/0 de matières fixes a été distillé dans un appareil en cuivre, sous une pression de 15 millimètres, jusqu'à 4 litres environ, puis jusqu'à élimination complète du dissolvant.

(1) M. Bridel. Etude biochimique sur la composition du *Monotropa Hypopitys* L. 2e mémoire. Obtention d'un nouveau glucoside à salicylate de méthyle, la monotropitine (*Bull. Soc. chim. biol.*, 1923, t. 5, p. 915).

(2) M. Bridel. Sur la véritable nature du glucoside à salicylate de méthyle existant dans l'écorce fraîche du *Betula lenta* L (*Bull. Soc. chim. biol.*, 1924, t. 3, p. 659).

(3) M. Bridel. Sur la présence de la monotropitine dans les racines fraîches de trois espèces de Spirées : *Spiraea Ulmaria* L; *S. Filipendula* L; *S. Gigantea* var. *rosea* (*Bull. Soc. chim. biol.*, 1924, t. 6, p. 679).

(4) J'adresse mes plus sincères remerciements à M. W. M. Billing pour son amabilité vraiment charmante et à mon ami, le professeur Albert P. Mathews, qui m'a mis en rapport avec M. Billing. M. B.

Le traitement a été fait dans le courant du mois de décembre 1923. L'extrait pesait 1322 gr. et dégageait une forte odeur de salicylate de méthyle. On l'a dissout dans l'eau distillée, ce qui a éliminé une résine brune, abondante, renfermant du salicylate de méthyle et de l'acide salicylique qui a été obtenu à l'état cristallisé.

La solution aqueuse, filtrée, a été évaporée à sec, sous pression réduite et le résidu a été épuisé à 5 reprises différentes par un mélange renfermant 950 cc. d'éther acétique hydraté et 50 cc. d'alcool à 95°. On a employé en tout 20 fois le poids de l'extrait primitif. Les solutions éthéroacétiques ont été évaporées à sec et le résidu a été repris par l'eau. La solution aqueuse a été déféquée à l'extrait de Saturne. Après essorage du précipité plombique volumineux, élimination de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et nouvel essorage, on a obtenu un liquide absolument incolore qu'on a distillé à sec, sous pression réduite, sans dépasser + 50°.

Le résidu qui pèse environ le dixième du poids de l'extrait primitif est dissous à l'ébullition, dans l'alcool à 95°. Le liquide est filtré bouillant et se prend, par refroidissement, en une masse de cristaux qu'on essore à la trompe, qu'on lave à l'alcool et à l'éther et qu'on sèche à l'air.

Par évaporation des eaux-mères, il reste un extrait qu'on dissout dans l'acétone, à l'ébullition, ce qui permet d'obtenir une nouvelle quantité de cristaux.

Le rendement s'est élevé à plus de 60 gr. pour les 20 kilogrammes d'écorce fraîche.

Pour purifier le monotropitoside, on fait cristalliser dans l'acétone celui qui a été obtenu dans l'alcool et dans l'alcool à 95°, celui qui a cristallisé dans l'acétone. Finalement, on a effectué une cristallisation dans l'eau distillée, et c'est sur le produit cristallisé dans l'eau que l'on a déterminé le point de fusion, la teneur en eau, le poids moléculaire par cryoscopie.

Propriétés physiques. — Le monotropitoside cristallisé dans l'acétone se présente en longues aiguilles, parfois réunies en houppes.

Cristallisé dans l'alcool, il se présente en aiguilles plus courtes, et, dans l'eau, il cristallise en prismes assez gros, pouvant atteindre $0^{cm},5$ de longueur.

Il est sans odeur et possède une saveur franchement amère.

Cristallisé dans l'eau, il est hydraté. $0^{gr},9992$ ont perdu à + 105°, $0^{gr},0384$, soit 3,84 0/0. Pour le produit cristallisé dans l'acétone, la perte est légèrement plus forte; elle est de 4,06 0/0.

Il fond au bloc Maquenne à + 179°,5, très nettement.

Rappelons que le monotropitoside avait été obtenu, la première fois, sous une forme cristalline différente, renfermant 5,67 0/0 d'eau et fondant à + 90°,5 (corr.).

Le pouvoir rotatoire du monotropitoside cristallisé dans l'eau a été trouvé de $\alpha_D = -58°,22$ ($p = 0,2061$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -2°,24'$).

Pour le produit cristallisé dans l'acétone, on a trouvé $\alpha_D = -58°,80$ ($p = 0,1984$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -2°,20'$) et pour celui qui a cristallisé dans l'alcool à 95° $\alpha_D = -59°,22$ ($p = 0.1578$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -1°,52'$).

Soit en moyenne $\alpha_D = -58°,74$ pour le produit hydraté.

La solubilité du monotropitoside a été déterminée dans plusieurs dissolvants à la température du laboratoire (+ 18°-20°).

100 gr. d'eau distillée dissolvent	8^{gr},0899	de monotropitoside anhydre
— d'alcool à 95° —	0,6652	—
— d'alcool absolu —	0,3937	—
— d'éther acétique anhydre dissolvent	0,1720	—
— d'acétone anhydre dissolvent......	0,1540	—
— d'éther anhydre —	0,0077	—
— de chloroforme —	0,0899	—

On peut exprimer ces résultats sous la forme suivante :

1 gr. de monotropitoside anhydre est soluble, à + 18°-20°, dans :

12^{gr}361	d'eau distillée
150,330.............	d'alcool à 95°
251,000.............	d'alcool absolu
581,395.............	d'éther acétique anhydre
649,350.............	d'acétone anhydre
1001,001.............	de chloroforme
13698,630.............	d'éther anhydre

Dans l'acétone anhydre, le monotropitoside est environ 4 fois plus soluble à l'ébullition qu'à la température ordinaire. Son meilleur dissolvant pour le faire cristalliser est l'acétone renfermant de 8 à 10 0/00 d'eau, qui permet d'en obtenir 10 gr. par litre.

Dans l'eau bouillante, la solubilité du monotroposide est environ 3 fois plus forte que dans l'eau à la température ordinaire.

Propriétés chimiques. — Le monotropitoside en poudre se colore en rose vif par addition d'acide sulfurique concentré ; il se dégage immédiatement une odeur très nette de salicylate de méthyle, perceptible avec de très faibles quantités de monotropitoside.

Le monotropitoside n'est pas réducteur. L'extrait de Saturne ne le précipite pas de ses solutions aqueuses. Il ne donne aucune coloration par addition de perchlorure de fer à sa solution aqueuse.

Il est beaucoup plus soluble dans les solutions alcalines que dans l'eau.

Cette dissolution s'accompagne, à froid, de la saponification de la fonction éther méthylique : il y a formation d'alcool méthylique et du sel alcalin du glucoside de l'acide salicylique. La saponification se fait rapidement à froid comme l'indique l'expérience suivante dans laquelle on a déterminé l'indice de saponification du monotropitoside : on a dissous 1^{gr},0087 de monotropitoside hydraté dans q. s. de solution titrée de potasse pour faire 20 cc. (19^{cc},3). On a déterminé immédiatement le pouvoir rotatoire. On a trouvé $\alpha_D = -51°,88$ ($\alpha = -5°,14'$; $l = 2$), au lieu de $\alpha_D = -58°,80$ dans l'eau distillée. Le pouvoir rotatoire a baissé légèrement puis il est resté stable à $\alpha_D = -50°,89$. Après 3 jours, on a dosé l'excès de potasse et on a trouvé une absorption de 87^{mgr},6708, ce qui donne un indice de saponification de 86,9 (théorie 86,2).

La fonction glucosidique résiste à l'action de la potasse, à + 105°.

On a porté à + 105°, en tube scellé, pendant une heure, une solution renfermant, pour 30 cc. 0gr,40 de monotroposide et 2 gr. de potasse.

Il ne s'est fait qu'une très légère coloratian jaune et le liquide était resté lévogyre, — 1°16′. La déviation sans potasse était de — 1°36′.

Dans une autre expérience, on a déterminé la valeur de l'hydrolyse du monotropitoside en dosant l'acide salicylique formé par la méthode de M. Bougault (1), à l'iode et au carbonate de sodium, à l'ébullition.

On a fait bouillir sur bain de chlorure de calcium un mélange renfermant 2gr,0018 de monotropitoside anhydre, 50 cc. d'eau et 100 cc. de solution de potasse au dixième, et on a distillé de façon à recueillir 50 cc. en une heure.

Dans le filtrat, on a caractérisé l'alcool méthylique. Dans le liquide résiduel, on a ajouté de l'acide sulfurique en excès et on a épuisé à l'éther.

Par évaporation de l'éther, on a obtenu un résidu cristallisé qu'on a repris par une solution de carbonate de sodium et qu'on a traité par l'iode en excès, à l'ébullition. Le tétraiododiphénylènequinone formé a été recueilli et pesé. On eu a obtenu une quantité correspondant à 0gr,0017 d'acide salicylique, alors que la quantité de monotropitoside employée doit fournir 0gr,5953 de cet acide. L'hydrolyse était donc très faible; elle n'avait porté que sur 2 0/0 à peine du glucoside.

Acide salicylique. — En conséquence, pour le dosage de l'acide salicylique contenu dans le monotropitoside à l'état d'éther méthylique, il a fallu d'abord hydrolyser le monotropitoside par un acide, puis saponifier par un alcali le salicylate de méthyle formé et faire le dosage à l'iode sur le liquide alcalin.

On a traité une heure à + 105°, en tube scellé, 0gr,4000 de monotropitoside hydraté par 25 cc. d'acide sulfurique à 2,4 0/0. Après refroidissement, on a ajouté 5 cc. de potasse à 20 0/0 et on a remis, en tube scellé, à + 105°, pendant une heure. On a neutralisé ensuite par l'acide sulfurique et on a ajouté 25 cc. de solution de carbonate de sodium à 15 0/0 et 20 cc. de solution d'acide à 20 0/0.

On a recueilli et pesé le tétraiododiphénylènequinone formé suivant les indications de M. Bougault. On en a obtenu une quantité correspondant à 0gr,1223 d'acide salicylique (théorie : 0gr,1189).

Pour doser le sucre réducteur formé par hydrolyse sulfurique, on a traité, une heure, à + 105°, une solution de monotroposide anhydre à 0gr,9663 pour 100 cc., en présence de 3 0/0 d'acide sulfurique. La rotation a passé de 1°,12′ ($l = 2$) à + 34′ et il s'est fait 0gr,7334 de sucre réducteur exprimé en glucose, soit 75,89 0/0. L'indice de réduction est de 415 et le pouvoir rotatoire du sucre formé est $\alpha_D = + 38°,63$.

(1) Sur le procédé de Messinger et Vortmann pour le dosage de quelques phénols. Séparation de l'acide salicylique. (*Journ. Pharm. chim.* (6), 1908, t. **28**, p. 145).

Hydrolyse fermentaire. — On a dissous, dans quantité suffisante d'eau distillée pour faire 500 cc., un poids de monotropitoside hydraté correspondant à 4gr,910 de produit anhydre. On ajoute à la solution 5 gr. de poudre fermentaire de *Monotropa Hypopitys L.* En deux minutes à peine, il a commencé à se dégager une odeur très nette et très franche de salicylate de méthyle dont l'intensité est allée en augmentant rapidement.

On a suivi la marche de l'hydrolyse au polarimètre et par dosage du sucre réducteur formé. On a trouvé :

	Déviation ($l = 2$)	Sucre réducteur formé dans 100 cc. en glucose	Sucre réducteur formé dans 100 cc. en primevérose
Avant l'addition du ferment..	— 1°12′	gr	gr
Après 24 heures.............	— 22	0,2912	0,4193
Après 5 jours...............	— 4	0,3992	0,6160

En 24 heures, pour un changement de déviation de 50′, il s'est fait 0gr,2912 de sucre réducteur exprimé en glucose, ce qui donne un indice de réduction enzymolytique de 349. En 5 jours, pour un changement de 1°,8′, la quantité de sucre réducteur formé s'est élevée de 0gr,3992, soit un indice de 352. L'indice s'est donc maintenu le même pendant toute la durée de l'hydrolyse.

La proportion de primevérose s'est élevée à 62,70 0/0.

Le primevérose a été obtenu à l'état pur cristallisé et caractérisé par son point de fusion, son pouvoir rotatoire, son pouvoir réducteur, son indice de réduction par les acides et la détermination du poids moléculaire par l'iode et le carbonate de sodium suivant la methode de M. Bougault (1). Le primevérose ainsi obtenu possède toutes les propriétés du primevérose (2) extrait du gentiacauloside et du rhamuicoside.

Analyse élémentaire. — On a opéré sur la monotropitoside anhydre séché à l'étuve à + 105°.

1. Substance = 0gr,2249 ; CO^2 = 0,4138 ; H^2O = 0,1164
C = 50,18 0/0 ; H = 5,75 0/0

2. Substance = 0gr,2491 ; CO^2 = 0,4579 ; H^2O = 0,1296
C = 50,13 0/0 ; H = 5,78 0/0

3. Substance = 0gr,2584 ; CO^2 = 0,4735 ; H^2O = 0,1354
C = 49,98 0/0 ; H = 5,81 0/0

4. Substance = 0gr,1343 ; CO^2 = 0,2468 ; H^2O = 0,0747
C = 50,11 0/0 ; H = 6,18 0/0

Cryoscopie. — Monotropitoside anhydre = 0,5719 ; eau = 14,4586

Monotropitoside pour 100 gr. d'eau = 3,9554

$$A = 0°,17 \qquad PM = 18,5 \times \frac{3,9454}{0,17}\ 430,4$$

(1) Nouvelle méthode de dosage des sucres aldéhydiques (*Journ. Pharm. chim.* (7), 1917, t. 16, p. 97.

(2) M. Bridel. Sur l'hydrolyse fermentaire du monotropitoside (monotropitine) (*Bull. Soc. chim. biol.* 1925, t. 7, p. 52).

En s'appuyant sur les résultats obtenus ci-dessus, on voit que la formule proposée par l'un de nous pour le monotroposide $C^{19}H^{26}O^{12}$ est bien exacte. Le monotroposide cristallisé a pour formule $C^{19}H^{26}O^{12}.H^2O$ qui exige 3,87 0/0 d'eau (trouvé : 3,81 ; 4,06).

Le tableau suivant résume les résultats expérimentaux et donne, en regard, les chiffres théoriques :

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{26}O^{12}$
Carbone 0/0 (moyenne)................	50,10	51,12
Hydrogène 0/0 (moyenne)..............	5,88	5,82
Poids moléculaire..........................	430,4	446
Acide salicylique 0/0.....................	31,86	30,94
Sucres réducteurs 0/0 (glucose + xylose).	75,83	73,99
Primevérose 0/0..........................	62,70	69,95
Indice de réduction enzymolytique.....	350	350
Indice de réduction par hydrolyse acide.	415	412
Indice de saponification	86,9	86,2

Conclusions. — Le monotropitoside, glucoside à salicylate de méthyle, existant dans le *Monotropa Hypopitys* L ; le *Betula lenta* L et les racines fraîches de 3 espèces de spirées est formé de l'union d'une molécule de salicylate de méthyle et d'une molécule de glucose et d'une molécule de xylose, avec élimination de deux molécules d'eau. Le glucose et le xylose se trouvent combinés sous forme de primevérose que l'on obtient à l'état cristallisé par hydrolyse fermentaire. La formule du monotroposide est $C^{19}H^{26}O^{12}$. Le dédoublement fermentaire se fait suivant l'équation :

$$C^{19}H^{26}O^{12} + H^2O = C^8H^8O^3 + C^{11}H^{20}O^{10}$$

L'hydrolyse par les acides suivant l'équation :

$$C^{19}H^{26}O^{12} + 2H^2O = C^8H^8O^3 + C^6H^{12}O^6 + C^5H^{10}O^5$$

N° 88. — Préparation des amines acycliques primaires par réduction des oximes à l'aide de l'aluminium actif; par M. H. MAZOUREVITCH.

(24.4.1925.)

Vers la fin de la guerre j'ai eu besoin, pour certaines recherches, d'amines acycliques primaires. Or, comme à ce moment il était impossible de trouver ces corps dans le commerce, j'ai été obligé de les préparer moi-même. Parmi les nombreuses méthodes de préparation des amines primaires, celle de J. Tafel (1) et de Goldchmidt (2), qui consiste à réduire par l'amalgame de sodium les oximes ou les phénylhydrazones des aldéhydes et des cétones, m'a semblé être la plus commode pour être employée au laboratoire.

(1) Tafel, *D. ch. G.*, t. 19, p. 1924; t. 22, p. 1854.
(2) Goldchmidt, *D. ch. G.*, t. 19, p. 3332; t. 20, p. 928.

Au cours de ce travail, j'ai été incommodé par la nécessité de préparer de grandes quantités d'amalgame de sodium, ainsi que par la nécessité de l'ajouter peu à peu au produit à réduire. Il est vrai que Tafel (1) a construit, spécialement dans ce but, un appareil assez compliqué. Or, comme je n'avais pas cet appareil à ma disposition, j'ai essayé de remplacer l'amalgame de sodium par l'amalgame d'aluminium, qui est très facile à préparer.

L'amalgame employé était préparé d'après les indications de Lieben (2). Dans un petit vase à précipiter on iatrodait la quantité nécessaire de tournure d'aluminium, que l'on recouvre de lessive de soude ordinaire, on ajoute une petite gouttelette de mercure et on agite énergiquement avec une baguette de verre; au bout de peu temps, il se produit un vif dégagement d'hydrogène et le mélange s'échauffe. On décante aussitôt le liquide surnageant, on lave l'aluminium par décantation à plusieurs reprises à l'eau et on l'introduit aussitôt dans le mélange à réduire.

Le produit à réduire est placé dans un ballon surmonté d'un fort réfrigérant à reflux; vu la grande volatilité des amines, ce dernier doit être bien refroidi; si le ballon qui contient le mélange s'échauffe trop, il est nécessaire de le refroidir également dans l'eau froide. Comme les réactions de ce genre se font généralement beaucoup mieux si on fait usage d'une agitation mécanique, les rendements auraient certainement été meilleurs si on avait employé, par exemple, l'appareil de Tafel. Or, malheureusement, à l'époque où j'ai fait mes essais, notre laboratoire était privé d'eau, de gaz et d'électricité.

Quand la réaction est terminée, on essore l'hydroxyde d'aluminium sur un entonnoir de Buchner et on le lave soigneusemeut à l'alcool et à l'eau.

Cette technique, qui a été surtout employée pour mettre en évidence les produits secondaires de la réaction, entraîne certainement des pertes en amine. Si on cherche à obtenir surtout cette dernière, il est préférable de distiller directement la totalité des produits de la réaction dans un grand ballon, en recueillant les produits volatils dans deux flacons laveurs remplis de HCl concentré. Pour éliminer l'aniline qui se forme dans la réduction des phénylhydrazones et qui gêne beaucoup la purification des amines à point d'ébullitiou élevé, le mieux est de neutraliser la solution par un acide minéral quelconque en se servant du tournesol comme indicateur et d'enlever l'aniline soit par épuisement à l'éther, soit par entraînement à la vapeur. Comme, dans quelques cas, la solution était colorée et il était difficile de saisir exactement le point de neutralisation, j'ai été obligé de répéter plusieurs fois ces opérations de séparation.

Les phénylhydrazones ont été préparées à l'aide de la phénylhydrazine pure, dissoute dans l'acide acétique à 50 0/0; après leur isolement et lavage à l'eau, je les utilisais à l'état brut.

Au cours de ces essais, j'ai eu l'occasion de constater que quel-

(1) TAFEL, *D. ch. G.*, t. **22**, p. 1868.
(2) LIEBEN, *Mon. f. Ch.*, t. **16**, p. 228.

ques échantillons d'aluminium commercial, après avoir réagi énergiquement au début, cessaient rapidement de dégager de l'hydrogène. Ce fait est dû à la présence de petites quantités d'autres métaux, en particulier de traces de cuivre, comme j'ai pu m'en assurer (en collaboration avec M. Kousmine) par l'analyse de trois échantillons d'aluminium commercial, dont j'ai ensuite essayé l'activité réductrice. Deux de ces échantillons étaient pratiquement purs et ils réagissaient avec l'eau, après amalgamation, jusqu'à décomposition complète. Le troisième échantillon qui renfermait des traces de fer et 0,1 0/0 de cuivre, ne réagissait avec l'eau, après amalgamation, qu'un court espace de temps, après quoi la réaction s'arrêtait complètement.

D'autre part, divers échantillons d'aluminium, amalgamés de la même façon, réagissaient avec une énergie très différente, ce qui est probablement dû à des causes mécaniques (grosseur des copeaux, etc.).

La réduction a été généralement faite en solution hydroalcoolique et en employant la quantité double de la théorie en aluminium. Théoriquement, la réduction des phénylhydrazones et des oximes doit se faire en deux phases, avec formation finale d'amines primaires, d'après les schémas :

$$1^{\circ}\left\{\begin{array}{l} R\text{-}CH{=}N\text{-}NH.C^6H^5 + H^2 \longrightarrow R\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}NH.C^6H^5 \\ R\text{-}CH{=}N\text{-}OH + H^2 \longrightarrow R\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}OH \end{array}\right.$$

$$2^{\circ}\left\{\begin{array}{l} R\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}NHC^6H^5 + H^2 \longrightarrow R\text{-}CH^2\text{-}NH^2 + C^6H^5\text{-}NH^2 \\ R\text{-}CH^2\text{—}NH\text{-}OH + H^2 \longrightarrow R\text{-}CH^2\text{-}NH^2 + H^2O \end{array}\right.$$

L'étude expérimentale de cette réaction a montré qu'elle s'oriente effectivement vers la formation d'amines primaires. Dans quelques cas, on constate toutefois la formation de petites quantités d'amines secondaires.

Dans la réduction des phénylhydrazones, j'ai pu mettre en évidence la formation d'hydrazoïques mixtes $R\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C^6H^5$ ainsi que celle d'hydrazoïques acycliques R-NH-NH-R.

La formation de ces derniers corps peut s'expliquer par une rupture préalable avec formation d'une azine acyclique et d'hydrazobenzène :

$$2R\text{-}CH{=}N\text{-}NH\text{-}C^6H^5 \longrightarrow \begin{array}{l} R\text{-}CH{=}N \\ \quad\;\; | \\ R\text{-}CH{=}N \end{array} + \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}NH \\ \qquad\;\; | \\ C^6H^5\text{-}NH \end{array}$$

L'addition de l'hydrogène à l'azine donne alors l'hydrazoïque :

$$R\text{-}CH{=}N\text{-}N{=}CH\text{-}R + 2H^2 \longrightarrow R\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CH^2\text{-}R$$

dont la réduction plus avancée peut engendrer aussi bien une amine primaire que secondaire :

$$R\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CH^2\text{-}R + H^2 \longrightarrow 2R\text{-}CH^2\text{-}NH^2$$

ou bien :

$$2RCH^2\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CH^2\text{-}R + 2H^2 \rightarrow \begin{matrix} R\text{-}CH^2 \\ R\text{-}CH^2 \end{matrix} \rangle NH + NH^3$$

J'ai appliqué cette réaction aux phénylhydrazones de l'acétone, de la méthyléthylcétone, de la méthylpropylcétone, de l'aldéhyde valérique et isovalérique et de l'œnanthol, ainsi qu'aux oximes de l'acétone, de la méthyléthylcétone et de l'œnanthol.

Partie Expérimentale

Préparation de l'isopropylamine à partir de l'acétone.

50 gr. d'acétone ont donné 124 gr. de phénylhydrazone cristallisée. Cette dernière est mise en solution dans un litre d'alcool à 95°, additionné de 150 cc. d'eau ; on ajoute à cette solution 32 gr. d'aluminium amalgamé. Au bout de deux heures, quand la réaction principale était terminée, on a ajouté encore 32 gr. d'aluminium et on a laissé au repos.

Le lendemain, on ajoute à la solution, en refroidissant fortement, de la lessive de soude jusqu'à dissolution de l'alumine, et on distille avec un long réfrigérant, en recueillant le produit dans un ballon de Wurtz, réuni à un flacon laveur contenant de l'HCl concentré.

On continue la distillation jusqu'à apparition de gouttes huileuses d'aniline. Le produit distillé est neutralisé par l'acide chlorhydrique, évaporé et traité par un excès de potasse (en refroidissant fortement) ; l'amine, mise en liberté, est distillée, en recueillant le produit dans un ballon fortement refroidi. On obtient ainsi 40 gr. d'isopropylamine brute qui distille en majeure partie (35 gr.) vers 35-60°. Le reste passe à 60-90°. Après une deuxième rectification on isole 28 gr. d'amine, passant à 35-45°.

L'élévation du P. Eb., ainsi que la présence de fractions supérieures, indique la présence de di-isopropylamine. (Cette dernière distille, d'après Tafel (1), à 83-84°.)

La présence de di-isopropylamine a pu être, en outre, démontrée en traitant la fraction 60-90° par le benzène-sulfochlorure en milieu alcalin, d'après les indications de Hinsberg (2).

Préparation du 2-amino-butane $CH^3.CH^2(.NH^2)CH^3$.

65 gr. de phénylhydrazone de l'éthyl-méthylcétone (produit brut) sont dissous dans 400 cc. d'alcool additionné de 80 cc. H^2O et réduits par 32 gr. d'aluminium amalgamé. La réaction principale est terminée au bout de 3 heures ; on laisse reposer encore quelques heures, on essore l'hydroxyde d'aluminium et on isole l'amine comme dans le cas précédent. On obtient environ 17 gr. d'amine

(1) Tafel, *D. ch. G.*, t. 19, p. 1924.
(2) Hinsberg, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 907.

brute. La distillation avec une colonne à trois boules a donné d'abord une fraction à P. Eb. = 65-80°. Le résidu passe vers 136-146° sous forme d'un liquide incolore et mobile, possédant une odeur d'amine. En rectifiant la première fraction, une seconde fois, elle passe en grande partie à 65-68°. La température d'ébullition du 2-aminobutane pur est, d'après Reymann (1), Hoffmann (2) et Thome (3), située à 63°.

Etude de la fraction 136-146° — Une solution de 0gr,4 de la fraction 136-146° dans un peu d'éther anhydre est additionnée d'une solution éthérée de 0gr,7 de phénylsénévol. Le mélange s'échauffe et dépose par refroidissement de petits cristaux incolores, qui se déposent dans l'alcool chaud en fines tablettes, fusibles, avec décomposition partielle, à 145-146°. Le dosage du soufre a donné les résultats suivants (Carius).

Analyse. — Subst., 0gr,1285; SO^4Ba, 0gr,1530. — Subst., 0gr,1370; SO^4Ba, 0,1572. — Trouvé S 0/0, 15,82 et 15,72. — Calculé pour $(C^{22}H^{30}N^4S^2)$: S 0/0, 15,45. — Calculé pour $C^{15}H^{25}N^3S(=C^8H^{20}N^2+C^6H^5.NCS)$: S 0/0, 12,40.

Ces dosages de soufre concordent bien avec la formule de la dithiocarbonyl-di-isobutylhydrazine.

```
CH3\                                 /CH3
    >CH--------N------N --------CH<
C2H5/          |      |             \C2H5
       C6H5-NH-CS    CS-NH-C6H5
```

Préparation de l'oxalate. — Une solution de la fraction 136-146° dans l'éther anhydre, additionnée d'une solution d'acide oxalique sec dans le même solvant, donne un oxalate cristallisé qui fond, après lavage à l'éther et cristallisation dans l'alcool aqueux, à 144-145° (avec décomposition). Vu la faible quantité de produit obtenu, je n'en n'ai pas fait l'analyse.

Cette étude montre que la fraction 136-146° est constituée principalement par la di-isobutylhydrazine $(CH^3(C^2H^5)NH-NH-(C^2H^5)(CH^3)$ qui a déjà été obtenue en quantité insignifiante par Franke (4), et cela par réduction de l'azine de l'aldéhyde isobutyrique.

Franke indique le P. Eb. = 170-175° (il n'a d'ailleurs fait que l'analyse du chlorhydrate). Il me semble que ce P. Eb. est trop élevé ce qui est dû probablement à la présence d'impuretés. En effet, toutes les hydrazines acycliques symétriques possèdent des P. Eb. assez bas (5). L'homologue le plus proche, — la di-isopropylhydrazine, — préparée par Taïpale (6), bout à 125°,5 (sous 760 mm.).

Préparation du β-aminopentane $C^3H^7.CH(NH^2).CH^3$.

Premier essai. — 25 gr. de méthylpropylcétone et la quantité équivalente de phénylhydrazine ont donné 50 gr. de phénylhydra-

(1) Reymann, *D. ch. G.*, t. **7**, p. 1289.
(2) Hofmann, *D. ch. G.*, t. **7**, p. 510.
(3) Thome, *D. ch. G.*, t. **36**, p. 583.
(4) Franke, *Mon. f. Ch.*, t. **19**, p. 530.
(5) *D. ch. G.*, t. **28**, p. 504 ; t. **31**, p. 61 ; t. **27**, p. 2279.
(6) Taïpale, *J. Soc. Ch. Russe*, 1924, t. **54**, p. 359.

zone brute qui se présente sous forme d'une huile brune et mobile.

Ce produit est dissous dans 200 cm. d'alcool, additionné de 50 cm. d'eau et réduit en deux fois par 30 gr. d'aluminium amalgamé (la seconde portion a été ajoutée après 4 heures de contact). L'hydroxyde d'aluminium est essoré, le filtrat neutralisé par HCl et l'alcool distillé. On isole ainsi 17gr,5 d'une huile à odeur cétonique, qui représente un mélange d'aniline, de cétone et de phénylhydrazone non transformée.

Le sel de l'amine est décomposé par un excès de potasse; on obtient 4gr,5 d'une huile brune qui passe presque entièrement à 90-95° et qui représente le 2-aminopentane. pour lequel J. Tafel (1) indique les P. Eb. de 91°,5 et 89-91°, tandis que Mailhe (2) indique 90°.

Deuxième essai. — 30 gr. de phénylhydrazone brute, dissoute dans 150 cm. d'alcool et 30 cm. H^2O, sont réduits par deux fois 9 gr. d'aluminium amalgamé. Après deux jours de contact, on transvase le tout dans un ballon de 2 litres, on dilue à l'eau et on distille en recueillant le produit dans deux flacons laveurs remplis d'acide chlorhydrique concentré. Après le traitement usuel, on obtient 12 gr. d'un produit brun, possédant l'odeur de l'aniline. La rectification a donné deux fractions :

(I) 87-89° 2gr,5
(II) 89-92° 3gr,2

Le thermomètre monte ensuite rapidement et il passe vers 180° de l'aniline.

Préparation de la n-amylamine (α-aminopentane) $C^5H^{11}.NH^2$.

70 gr. de phénylhydrazone brute (obtenue à partir de 40 gr. d'aldéhyde valérique normal) sont dissous dans 600 cm. d'alcool et 100 cm. d'eau et réduits par 30 gr. d'aluminium amalgamé. Le ballon a été continuellement refroidi dans l'eau courante. Le lendemain, on essore l'hydroxyde d'aluminium et on isole le sel d'amine de la manière usuelle. Ce dernier est décomposé par un excès de potasse et distillé, en recueillant le produit dans un ballon refroidi par la glace. On obtient 12gr,5 d'amine brute, qui distille en grande partie vers 95-103° et qui est constituée surtout par le 1-aminopentane pour lequel Hofmann (3) signale le P. Eb. 103° et Menchoutkine (4) de 101°. Les fractions supérieures n'ont pas été étudiées.

Préparation de l'iso-amylamine (4-amino-2-méthylbutane)
$(CH^3)2 : CH.CH^2NH^2$.

25 gr. d'aldéhyde isovalérique sont transformés en phénylhydrazone. On dissout cette dernière dans 400 cm. d'alcool et 70 cm. d'eau

(1) Tafel. *D. ch. G.*, t. 19, p. 1927. t. 13, p. 1257.
(2) Mailhe. *Chem. Centr.*, 1905, II, p. 540.
(3) Hofmann, *D. ch. G.*, t. 15, p. 770.
(4) Menchoutkine, *J. Soc. chim. Russe*, t. 29, p. 455.

et on réduit par 22 gr. d'aluminium amalgamé. On laisse la réaction se faire, sans refroidir, jusqu'au lendemain. L'hydroxyde d'aluminium est essoré, les eaux-mères sont neutralisées par HCl : l'alcool est distillé et l'aniline chassée par un courant de vapeur d'eau. La solution du sel d'amine est évaporée au bain-marie, le résidu est décomposé par KOH, en refroidissant, et l'amine déposée est décantée.

On obtient ainsi 16gr,5 d'amine brute qui distille en partie vers 93-101° sous forme d'un liquique incolore d'odeur aminée constituée par de l'isoamylamine (cette dernière distille d'après Hofmann (1) à 95-96°).

Le thermomètre monte ensuite rapidement et la presque totalité du produit passe à 170-180° (surtout à 170-175°). Cette fraction donne, par une seconde rectification, une fraction Eb. = 173-175° qui se présente sous forme d'un liquide mobile et incolore, d'odeur aminée. (Rendement : 4gr,5.)

Etude de la fraction 173-175°. — Une petite quantité de ce produit a donné avec l'acide oxalique sec, en solution éthérée, un précipité microcristallin blanc. En faisant cristalliser ce produit dans l'alcool dilué. on obtient l'oxalate acide, qui cristallise en paillettes grasses au toucher. P. F. 157-159°, avec décomposition.

Analyse. — Snbst., 0gr,1172; CaO, 0gr,0253. — Subst., 0gr,1609; CaO, 0gr,0350. — Trouvé : acide oxalique 0/0, 34,56 et 34,92. — Calculé pour l'oxalate de la di-isoamylhydrazine $C^{10}H^{24}N^2C^2H^2O^4$: acide oxalique 0/0, 34,35. — Calculé pour $(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2.NH.NH.C^6H^5.C^2H^2O^4$: acide oxalique 0/0, 33,58.

La fraction 173-175° donne. avec le phénylsénévol (en solution éthérée), une croûte de cristaux blancs, qui se déposent dans l'alcool dilué en paillettes ayant l'aspect de l'acide borique et qui fondent à 148-149°,5.

Analyse. — Subst., 0gr,1640; SO^4Ba, 0gr,1765 (Carius). — Trouvé : S 0/0, 14,77. — Calculé pour la dithiocarbonyl-isoamylhydrazine $C^{10}H^{24}N^2.2C^6H^5.CNS$: S 0/0, 14.48 — Calculé pour $C^{25}H^{28}N^4S^2(C^5H^{11}.NH.NH.C^6H^5+2C^6H^5CNS)$: S 0/0, 14,28.

0g,5 du produit Eb. = 173-175° sont additionnés de 0gr,6 d'isocyanate de phényle. La réaction se fait avec un fort échauffement, et par refroidissement le mélange se prend en une masse cristalline blanche. Ce corps cristallise dans l'alcool en fines aiguilles incolores. P. F. 230-230°,5 avec décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,1440; azote, 12cc,7 (12° et 758 mm.). — Trouvé : N 0/0, 12.54. — Calculé pour $C^{10}H^{24}N^2 + 2C^7H^5ON$: N 0/0, 13,65. — Calculé pour $C^{11}H^{18}N^2 + 2C^7H^5ON$: N 0/0, 13,46.

En comparant les résultats de ces analyses, on voit qu'elles ne permettent pas de tirer une conclusion définitive sur la nature de ce produit. En effet, les chiffres trouvés (sauf ceux de l'analyse de l'oxalate) concordent aussi bien avec ceux calculés pour la di-isoamylhydrazine, qu'avec ceux calculés pour l'isoamyl-phénylhydra-

(1) Hofmann, *D. ch. G.*, t. 15, p. 770.

zine. Le manque de matière première m'a empêché de faire une étude plus détaillée de ce produit. D'autre part, l'absence de données bibliographiques n'a pas permis son identification. Des considérations théoriques m'amènent toutefois à croire que j'avais affaire à la di-isoamylhydrazine symétrique. La température d'ébullition cadre en effet bien avec celle des dialcoylhydrazines connues. Parmi les homologues les plus proches, la di-isopropylhydrazine distille, d'après Taïpale (1), à 125°,5 sous 760 mm. et la di-isobutylhydrazine, que j'ai préparée, à 136-146°, tandis que parmi les hydrazines mixtes de la série grasse-aromatique, la méthylphénylhydrazine (2) passe à 229-230° (sous 738 mm.) et l'éthylphénylhydrazine (3) à 237-240° (sous 750 mm.).

Préparation de l'amino-heptane $C^7H^{15}.NH^2$.

92 gr. de phénylhydrazone, obtenue à partir de 53 gr. d'œnanthol, sont dissous dans 800 cm. d'alcool et 100 cm. d'eau et réduits par 32 gr. d'aluminium amalgamé. L'hydroxyde d'aluminium est essoré et lavé à l'eau. L'eau-mère est neutralisée par HCl, l'alcool distillé et la base est mise en liberté par un excès de KOH. L'amine est reprise à l'éther. Après distillation de ce dernier, on obtient 36gr,5 de liquide brun qui donne à la distillation deux fractions principales :

(I) 160-197°....... (liquide jaunâtre d'odeur aminée)
(II) 260-300°....... (14gr,3)

Comme les rectifications répétées de la première fraction ne m'ont pas permis d'isoler l'aminoheptane pur (ce qui est dû à la présence d'aniline), je l'ai neutralisée aussi exactement que possible par HCl en solution alcoolique ; l'alcool fut ensuite distillé et le résidu lavé à l'éther. La solution aqueuse du chlorhydrate, ainsi obtenue, a été décomposée par la potasse comme ci-dessus. L'amine, ainsi isolée, distillait entièrement à 151-156° sous forme d'un liquide incolore d'odeur aminée.

L'heptylamine distille d'après Hofmann (4) à 153-155° et d'après Tafel (5) à 153-154°. Le rendement en amine est faible. La seconde fraction, rectifiée à nouveau, a donné un liquide incolore, distillant à 271-275° et ayant une odeur rappelant celle des amines grasses et celle de la pipéridine.

Etude de la fraction Eb. 271-275° — L'étude de ce corps a montré qu'il ne donne pas de chloroplatinate avec $PtCl^4$; l'acide sulfurique donne une masse pâteuse ; CS^2 réagit avec échauffement et formation d'une masse épaisse, soluble dans l'éther; l'acide tartrique en solution alcoolique donne un faible précipité. 1 gr. de ce

(1) Taïpale, *J. Soc. ch. Russe*, t. **54**, p. 659.
(2) *D. ch. G.*, t. **42**, p. 3524.
(3) *D. ch. G.*, t. **39**, p. 3266.
(4) Hofmann, *D. ch. G.*, t. **15**, p. 772.
(5) Tafel, *D. ch. G.*, t. **19**, p. 1928.

produit, additionné de 0gr,1 d'acide oxalique sec en solution éthérée, donne un sel qui se présente sous forme d'un précipité blanc. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool dilué on obtient des paillettes P. F. 205-207° (avec décomposition) facilement solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'eau.

Analyse. — Subst., 0gr,1283; CaO, 0gr,0240. Subst., 0gr,1550, CaO, 0gr,0291. — Trouvé : acide oxalique 0/0, 30,08 et 30,19. — Calculé pour $C^7H^{15}NH.NH.C^6H^5 + C^2H^2O^4$: acide oxalique 0/0, 30,40.

Action du phénylsénévol. — 0g,6 de produit et 0gr,7 de C^6H^5NCS sont mélangés en solution dans l'éther anhydre. Il se produit un fort échauffement et il se dépose, par refroidissement, des cristaux mélangés d'huile. On obtient, par cristallisation dans l'alcool, des tablettes incolores et transparentes P. F. 150-151°. La faible quantité de produit obtenu ne m'a pas permis d'en faire l'analyse.

Action de l'isocyanate de phényle. — 0gr,6 de produit sont mélangés avec 0g,7 d'isocyanate de phényle en solution dans l'éther anhydre. La réaction se fait avec un fort échauffement et il se dépose, par refroidissement, une masse cristalline légèrement jaunâtre, qui a été lavée avec du benzène. On obtient ainsi de petits cristaux blancs P. F. 224-225° (avec décomposition). Par cristallisation de ce corps dans l'alcool, on obtient de fines aiguilles incolores P. F. 225-225°,5 (décomposition).

Analyse. — Subst., 0gr,1314; azote, 15 cc. (à 12° et 758 mm.). Subst., 0gr,0671; azote, 7cc,4 (11° et 760 mm.). — Trouvé : N 0/0, 13,47 et 13,08. — Calculé pour $C^7H^{15}NH.NH\ C^6H^5 + C^6H^5NCO$: N 0/0, 12,92. — Calculé pour $C^7H^{15}NH.NH.C^6H^5 + 2C^6H^5NCO$: N 0/0, 12,61. — Calculé pour $C^7H^{15}NH.NH.C^7H^{15} + 2C^6H^5.NCO$: N 0/0, 12,10.

Les résultats du dosage d'azote semblent indiquer la formation de la 1-heptyl-2-phényl-4-phényl-semicarbazide. Cette étude démontre que la fraction Eb. = 271-275° est constituée par l'heptylphénylhydrazine symétrique $C^7H^{15}.NH.NH.C^6H^5$.

Réduction des oximes.

Réduction de l'oxime de l'acétone.

L'oxime de l'acétone a été préparé d'après les indications de V. Meyer (1).

10 gr. d'oxime brute sont dissous dans 100 cm. d'alcool à 50 0/0 et réduits par deux portions d'aluminium de 9 gr. chacune. La seconde portion a été ajoutée 3 heures après le début de la réaction.

Le lendemain, on dilue à l'eau; on transvase dans un ballon de 1, 5 litres et on distille, en recueillant le produit dans deux flacons laveurs contenant de l'HCl concentré; la solution de chlorhydrate ainsi obtenue, est fortement concentrée, décomposée par un excès de KOH et distillée. On a obtenu une petite quantité d'isopropylamine, qui distille entièrement à 30-32°.

(1) MEYER, *D. ch. G.*, t. 15, p. 1324.

Réduction de l'oxime de l'éthyl-méthylcétone.

15 gr. d'oxime brute (soigneusement lavée au bisulfite en solution éthérée) sont réduits par 18 gr. d'aluminium ajouté en trois fois. La réaction est faite en solution dans 75 cm. d'alcool et 25 cm. d'eau. On laisse reposer jusqu'au lendemain et on traite comme dans le cas précédent. Le chlorhydrate obtenu est décomposé par KOH; l'amine obtenue distille à 65-70° sous forme d'un liquide incolore. L'élévation du P. Eb. (l'amine pure distille à 63°) est probablement due à la présence d'oxime non transformée.

Réduction de l'oxime de l'œnanthol.

17 gr. d'œnanthol ont été transformés en oxime d'après les indications de Wistenberger (1); le produit brut est dissous dans 130 cm. d'alcool et 40 cm. d'eau et réduit par 15 gr. d'aluminium amalgamé, ajouté en trois fois. Quand la réduction est terminée, l'alcool et l'amine formés sont distillés. Quand on neutralise le produit distillé par HCl, une partie de l'huile ne se dissout pas ; on reprend cette partie à l'éther et on en obtient 7 gr. Après le traitement usuel du chlorhydrate, on a obtenu 2gr,5 d'heptylamine distillant à 151-155°.

En rectifiant l'huile insoluble dans les acides, j'ai obtenu 1gr,5 d'une fraction qui correspond à l'oxime de l'œnanthol, tandis que les fractions inférieures contiennent de l'œnanthol, identifié à l'aide du bisulfite, du réactif de Schiff, ainsi que du nitrate d'argent ammoniacal.

A côté des essais de réduction des oximes et des phénylhydrazones acycliques, j'ai également fait quelques essais avec les dérivés correspondants des cétones de la série hydrocyclique, en particulier avec les oximes du camphre et de la carvone. Or, dans ces cas, la réduction ne se fait que péniblement et prend une allure anormale. Les dérivés du camphre n'ont donné que des traces de bornylamine, tandis que les dérivés de la carvone ont donné de la carvylamine, fortement souillée de diverses impuretés. Cette amine réagit avec l'isocyanate de phényle et avec le phénylsénévol avec fort échauffement et formation de produits sirupeux, que je n'ai pas étudiés de plus près. D'autre part, j'ai observé qu'après distillation de la carvone-oxime, avec la vapeur d'eau, il reste une masse transparente ayant l'aspect et la consistance du baume du Canada.

Conclusions.

1° La réduction des oximes et des phénylhydrazones de la série grasse par l'aluminium amalgamé prend la même allure que la réduction de ces corps par l'amalgame de sodium ; il se forme principalement des amines primaires. A partir des phénylhydra-

(1) Wistenberger, *D. ch. G.*, t. 16, p. 2992.

zones les rendements sont plus faibles qu'avec le procédé de J. Tafel, mais la simplicité du procédé le rend très utile pour la pratique courante du laboratoire.

2° Les rendements sont plus faibles à partir des oximes qu'à partir des phénylhydrazones, mais les amines obtenues sont beaucoup plus pures.

3° La réduction des phénylhydrazones se fait par deux voies différentes, soit en passant par une hydrazone mixte grasse aromatique, soit en passant par une azine acyclique formée par combinaisons des deux fragments résultant d'un dédoublement de la phénylhydrazone.

Ce travail a été effectué en 1919-1924 au laboratoire de M. le professeur S. N. Reformatsky.

(Kieff. — Laboratoire de chimie organique de l'Université, Institut de l'Instruction Publique.)

N° 89. — Sur une prétendue formation de carbone à partir des dérivés pipéronyliques; par M. Paul PASCAL.

(19.6.1925.)

Fittig et Remsen, en deux communications successives (1), ont signalé la séparation de carbone dans le chauffage hydrolysant des dérivés pipéronyliques; cette réaction a été maintes fois rappelée depuis.

Selon ces auteurs, l'acide $C^6H^3{<}\begin{smallmatrix}-O\\-O\end{smallmatrix}{>}CH^2 \,;\, -CO^2H$ chauffé en tube scellé; à 170°, avec de l'acide chlorhydrique étendu; à 210°, avec de l'eau pure, libère du carbone pur. Il y a formation simultanée d'acide protocatéchique $C^6H^3(OH)^2_{1.2}(CO^2H)_4$ dans le premier cas, de pyrocatéchine $C^6H^4(OH)^2_{1.2}$ et de gaz carbonique dans le second, sans autres produits secondaires.

La matière noire séparée du liquide ne cède rien aux dissolvants; elle se comporte « à tous points de vue comme du carbone ». Cependant, aucune analyse n'en est donnée.

Après avoir écrit, non sans quelques réticences, l'équation de décomposition sous la forme véritablement exceptionnelle :

$$C^6H^3\begin{cases}-O\\-O\end{cases}\!\!>CH^2 \\ \quad\searrow CO^2H \quad = C^6H^3(OH)^2CO^2H + C$$

ou

$$C^6H^3\begin{cases}-O\\-O\end{cases}\!\!>CH^2 \\ \quad\searrow CO^2H \quad = C^6H^4(OH)^2 + CO^2 + C$$

les deux auteurs reviennent, dans leur second mémoire, sur cette

(1) FITTIG et REMSEN, *Liebigs Annalen der Chemie*, 1871, t. **159**, p. 129, et 1873, t. **168**, p. 96.

transformation inattendue et l'étendent au cas de l'aldéhyde pipéronylique ou pipéronal.

En tube scellé, l'acide chlorhydrique dilué de 10 à 12 fois son volume d'eau donne bien encore lieu, vers 200°, à la formation d'un dépôt noir, d'où les dissolvants organiques et les alcalis chauds n'extraient qu'une faible proportion de « composés humiques », en laissant ce que Fittig et Remsen appellent du carbone pur; bien que, cette fois-ci, encore, il ne soit fait allusion à la moindre analyse.

Comme le liquide aqueux ne contient que de l'aldéhyde protocatéchique, sans qu'il se soit produit de dégagement gazeux, les savants allemands n'hésitent plus, cette fois, à écrire la réaction :

$$C^6H^3 \begin{matrix} \diagup O \\ - O \\ \diagdown CHO \end{matrix} \!\!> CH^2 = C^6H^3(OH)^2_{1.2}(CHO)_4 + C$$

et, après avoir insisté encore sur le caractère exceptionnel de cette libération de carbone à basse température, ils donnent une explication quelque peu anthropomorphique de l'évolution de la molécule, en s'étonnant de ne pouvoir mettre en évidence la formation d'aldéhyde formique, à laquelle on était en droit de s'attendre, sous l'action de l'hydrolyse :

$$C^6H^3 \begin{matrix} \diagup O \\ - O \\ \diagdown CHO \end{matrix} \!\!> CH^2 + H^2O = C^6H^3 \begin{matrix} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown CHO \end{matrix} + HCHO$$

La réalisation de telles réactions à basse température m'avait paru d'un intérêt considérable, car elle devait pouvoir fournir du carbone *gras*. Or, comme on sait, l'analyse aux rayons X fait attribuer au carbone blanc une symétrie tétraédrique en relation avec la tétravalence pure, tandis que le carbone noir posséderait une structure hexagonale avec trois valences différenciées, comme il semble arriver dans les composés aromatiques. D'autre part, les mesures magnétochimiques identifient la susceptibilité atomique du carbone des composés à chaîne ouverte avec celle qu'on déduit de l'étude directe du diamant, tandis que le diamagnétisme atomique subit une exaltation dans les dérivés aromatiques, particulièrement lorsque le métalloïde appartient à plusieurs noyaux contigus. Le graphite, au diamagnétisme très accentué, se présente donc comme le cas limite des carbones polynucléaires.

Nous nous étions donc demandé si la matière noire de Fittig et Remsen n'avait pas, malgré sa couleur, les propriétés magnétiques du diamant. Un examen détaillé de la réaction de ces deux auteurs m'a vite convaincu qu'il ne pouvait être question de préparation de carbone à partir des dérivés pipéronyliques.

Tout d'abord, le rendement de la réaction est abusivement satisfaisant. Tandis que l'acide et l'aldéhyde pipéronyliques ne doivent fournir respectivement que 7,23 0/0 et 8 0/0 de carbone, on obtient toujours 30 à 35 0/0 au moins de produit insoluble.

D'autre part, en chauffant les tubes scellés un même temps (une heure, par exemple) à des températures croissantes, ou des temps variables à température constante, on voit le pipéronal ou l'acide pipéronylique évoluer de façon continue.

La matière organique, fondue, à l'origine, en un liquide incolore et mobile, devient progressivement plus foncée et visqueuse, tandis que sa solubilité diminue; mais on n'assiste jamais à la séparation de carbone, même à l'état de fine suspension. Tout se passe comme dans la préparation d'une *bakélite* de plus en plus condensée, et particulièrement des laques à base de furfurol. Le produit obtenu est simplement plus sec, plus dense et plus insoluble.

Et c'est bien une *bakélisation* qui se produit; elle trouve comme matières premières l'aldéhyde formique, provenant de l'hydrolyse, et le diphénol, résultant de la réaction. De ce dernier, une partie seule est utilisée en présence de l'acide chlorhydrique jouant le rôle habituel de catalyseur dans ces sortes de condensations. Il est facile de le vérifier directement.

On n'obtient donc pas de carbone, mais une résine charbonneuse.

Faculté des Sciences de Lille.

N° 90. — Sur la chimie des terpènes. III. Diterpènes et polyterpènes synthétiques. (Recherches originales); par I. KONDAKOW et S. SAPRIKIN.

(22.2.195).

Ici, nous ne décrirons que les expériences fondamentales qui éclairent le mécanisme des transformations, décrites dans le mémoire antérieur, et qui nous introduisent dans le domaine nouveau de préparation synthétique des diterpènes et polyterpènes, à partir des monoterpènes de structure définie, suivant des réactions bien établies; ces synthèses élucident la question encore obscure de la structure des soi-disant diterpènes « synthétiques ».

En commençant la description de ces composés, nous rappellerons d'abord les faits établis par l'un de nous.

Kondakow (1) a prouvé que le menthomenthène, qui consiste en un mélange de deux isomères probablement avec de petites quantités d'un troisième, s'unit avec différentes combinaisons halogénées comme le chlorhydrate de menthène, le chlorhydrate de pentène employés en proportions moléculaires à la température ordinaire en présence de chlorure de zinc (20 0/0) pendant trois ans. Ainsi, avec le chlorhydrate de menthène, on a obtenu les produits suivants : *Monochlorodimenthyle I*, menthylmenthène II, qui fut appelé alors dimenthène. Le même chlorhydrate de menthène, dans les mêmes conditions, s'additionne au pentène (triméthyléthylène) et fournit un mélange de chlorure de pentylmenthane (III), menthylpentène (IV) (probablement un mélange des isomères). Troisièmement, par réaction inverse du chlorhydrate de pentène sur le

(1) *Journ. prakt. chem.* (2), 1902, t. 65, p. 99.

menthomenthène, on obtient un mélange de chloro-menthyl-pentane (V), de pentylmenthène (VI), de menthyl-chloropentane (III), de chlorhydrate de menthène, de pentène (VI *a*), de diamylène.

Les schémas suivants représentent la formation de ces composés :

A.

```
CH3—CH—CH3          CH2————————CH2
    |              /            \
CH2—C==CH   +  ClC-CH<CH3     H-C-CH3
|       |          \  CH3       /
CH2—CH—CH2          CH2————————CH2
    |
    CH3

      CH3—CH—CH3     CH3————————CH2
          |          /           \
→  CH2—CCl—CH——C—CH<CH3     CH3-CH
→             |      \   CH3      /
   CH2—CH—CH2        CH2————————CH2
       |
       CH3            (I)

   CH3—C——CH3       CH2————————CH2
       ||           /           \
→  CH2—C——CH——C—CH<CH3     CH3-C-H  + HCl
→  |       |       \   CH3     /
   CH2—CH—CH2       CH2————————CH2
       |
       CH3             (II)
```

B.

```
                           CH2————————CH2
                          /            \
CH3—C—CH3  +  ClC-CH<CH3     CH3-C-H
    ||                  \  CH3       /
CH3—C—H                  CH2————————CH2

   CH3—CCl—CH3         CH2————————CH2
        |             /            \
→  CH3—C————————C—CH<CH3      CH3-CH
→       |             \   CH3      /
        H    (III)     CH2————————CH2

   CH3—C—CH3           CH2————————CH2
       ||             /            \
→  CH3—C————————C—CH<CH3      CH3-C-H
→                     \   CH3      /
                       CH2————————CH2
                          (IV)

     CH3—C——CH3       CH3—CCl—CH3
         ||                 |
+  CH2—C——CH2   +   CH——C——H
   |        |               |
   CH2—CH—CH2               H
       |
       CH3
```

```
   CH³-CH-CH³          CH³  H            CH³-CH—CH³   CH³  H
       |                |   |                |          |   |
C. CH²-C=CH   +   Cl-C———C-H   →   CH²-CCl—CH——C———C-H
   |    |               |   |      →   |          |     |   |
.  CH²-CH-CH²          CH³  CH³         CH²-CH—CH²   CH³  CH³
       |                                     |
      CH³                                   CH³        (V)

      CH³-C — CH³   CH³  H        CH³-C==CH³      CH³  H
          ||         |   |             |           |   |
→    CH²-C — CH——C ——C—H   +   CH²-CCl—CH²   +   C===C
→    |       |      |   |        |       |         |   |
     CH²-CH-CH²    CH³  CH³      CH²-CH — CH²      CH³  CH³
         |                           |
        CH³      (VI)               CH³            (VI a)
```

De ces schémas il apparaît que les composés ainsi obtenus, III, IV, V, VI, sont des composés *hydrogénés*, qui se rapprochent des diterpènes bicycliques et des sesquiterpènes monocycliques, sans toutefois leur être identiques.

Secondement, par ces expériences on établit une fois de plus le fait de l'addition aux hydrocarbures non saturés des éthers halogénés alcooliques I et III (Kondakow), et troisièmement, le pouvoir des hydrocarbures non saturés d'enlever les hydracides des autres composés contenant les hydracides.

Eu quatrième lieu, d'après ces expériences, on prévoit la possibilité de préparer *synthétiquement* les diterpènes et les polyterpènes à partir des monoterpènes de structure définie, ce que confirment les faits ci-dessous.

Pour obtenir ces polyterpènes, nous partions des terpènes bicycliques (pinène, camphène, fénène, sabinène et autres) et des halogènehydrates des terpènes non saturés, comme les monochlorhydrates de limonène, de terpinène, de sylvestrène et autres ou des alcools correspondants, comme par exemple des terpinéols, et enfin des menthènechlorhydrates et des dihalogènehydrates de limonène, etc.

Le pinène, utilisé pour ces expériences, était le même que celui employé pour les réactions décrites dans le premier mémoire ; les halogènehydrates de limonène, tels que le chlorhydrate, ont été préparés par la méthode connue (1). Comme on le sait par les recherches de Semmler (2) il correspond à l'α-terpinéol actif fus. à 35° ; c'est un composé tertiaire, chloré dans le groupement isopropylique.

Le produit obtenu avait des rotations variables. Pour les premières expériences, nous avons pris un monochlorhydrate, bouillant à 93-97° (11 mm.) ; avec $\alpha_D = +41°$; $d_{17,5} = 0,980$.

L'essence de térébenthine française avait $\alpha_D = -32°,55'$. Le mélange des quantités équimoléculaires de l'hydrocarbure et du chlorhydrate avant chauffage avait $\alpha_D = +5°$; après 5 heures à 160°, il avait $\alpha_D = -5°,15'$.

(1) *Ann. Chem.*, 1892, t. 270, p. 188.
(2) *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 2189.

Par distillation fractionnée des produits de la réaction, on a isolé : (1) des hydrocarbures consistant en limonène avec de très petites quantités de pinène, de camphène; (2) du chlorhydrate de pinène (chlorure de bornyle) : fusible à 121-125°; $\alpha_D = -15°,7$; $d_{19,3} - = 0,889$; et (3) un produit bouillant très haut contenant 8 à 9 0/0 de chlore, ne distillant pas avec la vapeur d'eau; $C^{20}H^{32}.HCl$ exige 11,5 0/0 Cl.

Ce produit a été traité par la potasse alcoolique, et, après purification convenable, fractionné sous pression réduite sur Na. Dans d'autres cas, on le privait de chlore en le chauffant avec du sodium métallique. Après de tels traitements, le produit, fractionné du sodium sous 11 mm., a fourni les portions suivantes :

(1)	168-170°	$\alpha_D = \pm 0$	$d_{17,5} = 0,927$;	$n_D = 1,51584$	MR = 88,59
(2)	170-171°	$\alpha_D = \pm 0$	$d_{17,5} + 0,925$:	$n_D = 1,52181$	MR = 89,60
(3)	174-178°	$\alpha_D = \pm 0$	$d_{17,5} = 0,933$;	$n_D = 1,5308$	MR = 89,40
(4)	Polyterpènes avec T. éb. haute.				

De ces fractions, la plus grande est la troisième; le poids moléculaire, d'après la cryoscopie, a donné 268-259°, théorique pour $C^{20}H^{32}$, 272. L'analyse a donné 87,60 C et 11,88 de H; calculé pour $C^{20}H^{32}$, 88,23 C et 11,77 H.

Ce diterpène est un liquide incolore de consistance de miel, à fluorescence bleu clair; il fixe le brome et l'acide chlorhydrique, s'oxyde à l'air. Ses autres propriétés seront décrites plus loin.

Des fractions hautes, on a isolé deux polyterpènes, dont l'un forme une masse visqueuse peu mobile; l'autre est solide, brun, il a l'aspect de la colophane. D'autres expériences ont été entreprises pour déterminer l'influence des quantités des substances réagissantes sur le rendement. Avec 1 1/2 molécule de pinène pour une du même chlorhydrate de limonène on n'a pas obtenu davantage de polymères; avec deux molécules de pinène, le rendement en polymères n'a pas augmenté non plus, mais la quantité de chlorure de bornyle était plus grande.

Avec une molécule de pinène pour 1 1/2 ou 2 molécules de chlorhydrate de limonène la quantité des polyterpènes obtenus a été plus grande. De ces expériences, il a été déduit que la quantité des polyterpènes formés est fonction directe de la quantité du monochlorhydrate de limonène entrant en réaction; il donne naissance non seulement au diterpène, mais encore au dipentène et au chlorhydrate de pinène (chlorure de bornyle)

Avec *le pinène droit* très actif de l'essence de térébenthine grecque et le monochlorhydrate de limonène à molécules égales, on a obtenu, après opérations convenables, un chlorure de bornyle dextrogyre $(\alpha)_D = + 23°$, un diterpène exempt de fractions supérieures (1), bouillant à 175°-178° (11 mm.); avec $\alpha_D = \pm 0$; $d_{21} = 0,934$.

Le chlorhydrate de limonène entre en totalité en réaction et sert à la formation de chlorhydrate de pinène et de diterpène. Ce dernier ne participe apparemment pas à la formation des polyterpènes.

(1) Ce fait nous donne l'idée de sa participation dans la formation des polyterpènes à partir du diterpène et du nopinène.

Du pinène employé il ne reste rien ou bien très peu, parce qu'il est consommé pour la formation du chlorhydrate, et qu'en partie, il s'isomérise en camphène.

Pour prouver que le monochlorhydrate de limonène ne se condense pas avec les produits de l'isomérisation du pinène : *camphène*, *dipentène*, *terpinolène*, *terpinène*, on a fait des expériences de contrôle dont nous ne décrirons que les suivantes.

Le *camphène* inactif et le monochlorhydrate de limonène en quantités équimoléculaires chauffées pendant 5 heures à 160°, ne fournissent pas de polyterpènes.

Le limonène, $\alpha_D = +101°$, chauffé de même pendant 5 heures, à 160° avec le monochlorhydrate redonne les composants sans aucune trace de polyterpènes. Le terpinolène (inactif) chauffé également avec le chlorhydrate de limonène ne fournit pas de polyterpènes; et les produits volatils distillent entre 64° et 107° (11 mm.).

Par conséquent, le mélange employé a été encore ici régénéré : seul le pouvoir rotatoire chauge et le terpinolène s'isomérise partiellement. De ces expériences de contrôle, il s'ensuit avec une probabilité suffisante, que dans nos synthèses des diterpènes c'est le pinène qui entre en jeu et non les produits de son isomérisation.

Ayant établi ces faits fondamentaux, nous avons exécuté de nouvelles expériences avec les autres mono et dihaloidhydrates des terpènes mono et bicycliques ainsi qu'avec les alcools correspondants. Nous décrirons ici les expériences avec les alcools correspondants, car leurs relations avec le pinène présentent un intérêt particulier. Nous nous proposions d'obtenir directement, non pas les premiers produits d'addition des alcools employés au pinène (alcools diterpéniques), mais les alcools monoterpéniques comme les hydrates de pinène ou les produits de leur isomérisation, les alcools bornyliques et fenchyliques ou les terpinéols, ou dans les cas extrêmes, les produits résultant de la perte des éléments de l'eau des alcools diterpéniques attendus avec formation des mêmes diterpènes, que ceux obtenus avec le monochlorhydrate de limonène et le pinène. Les expériences faites dans cette direction ont donné des résultats non dénués d'intérêt.

Du pinène lévogyre $\alpha_D = +32{,}°30$ et du terpinéol fondant à 32-35° furent chauffés ensemble 5 heures à 250°. Le produit fut distillé avec la vapeur d'eau pour séparer la partie volatile; dans le résidu, on avait le produit non entraîné.

La première partie, après purification convenable, a subi le même traitement répété plusieurs fois, jusqu'à ce qu'elle cessât de fournir des polyterpènes.

Finalement, le produit volatil consistait en *dipentène* avec une quantité insignifiante de *camphène* et de *terpinéol*; on n'a pas pu isoler de bornéols ou d'alcools fenchyliques.

En fractionnant les produits non entraînés par la vapeur d'eau, on a isolé un diterpène bouillant à 173-175° (11 mm.); $\alpha_D = -1°$; $d_{17} = 0{,}922$; $n_D = 1{,}51699$ MR $= 87{,}88$. La cryoscopie en solution benzénique a donné M = 260-286 (théorie pour $C^{20}H^{32} = 272$). L'analyse a fourni C, 87.55; H, 12.55 au lieu de C, 88.23 et H, 11.77.

Après la séparation de cette fraction et d'une fraction interné-

diaire bouillant à 250° (11 mm.), on a obtenu un hydrocarbure solide à aspect de colophane d'une couleur foncée. Dans ces parties à température d'ébullition élevée, on n'a pas trouvé les alcools diterpéniques attendus. Nous nous proposons de les obtenir par une autre voie.

Les expériences que nous venons de décrire sur l'addition du terpinéol au pinène ont fourni par conséquent les mêmes composés que le chlorhydrate de limonène avec le pinène. Ces résultats ont une importance non seulement pour l'explication des transformations sus-indiquées du pinène, mais encore de ses transformations dans le phénomène de catalyse hétérogène sous l'action de la terre à foulon étudiée par Gourvitch (1) et Venable (2). A leurs explications on doit substituer la suivante. La terre à foulon, qui contient 6 pour cent environ d'eau, probablement sous forme d'hydrate, transforme le pinène absorbé en un hydrate de pinène encore inconnu, qui dans les conditions de température de l'expérience, s'additionne au pinène inaltéré (de la même manière que le terpinéol) et fournit un hydrate de diterpène avec deux noyaux pinaniques. Ou bien l'hydrate de pinène (3) subit une transposition préalable, grâce à son instabilité suivant les types *camphanique*, *fénanique*, *camphénique et fénénique* ou peut-être, ce qui est le plus probable, se transforme suivant le type terpinéolique en terpinéol, qui s'additionne au pinène. C'est le produit d'une telle condensation que représentent les polyterpènes, obtenus synthétiquement.

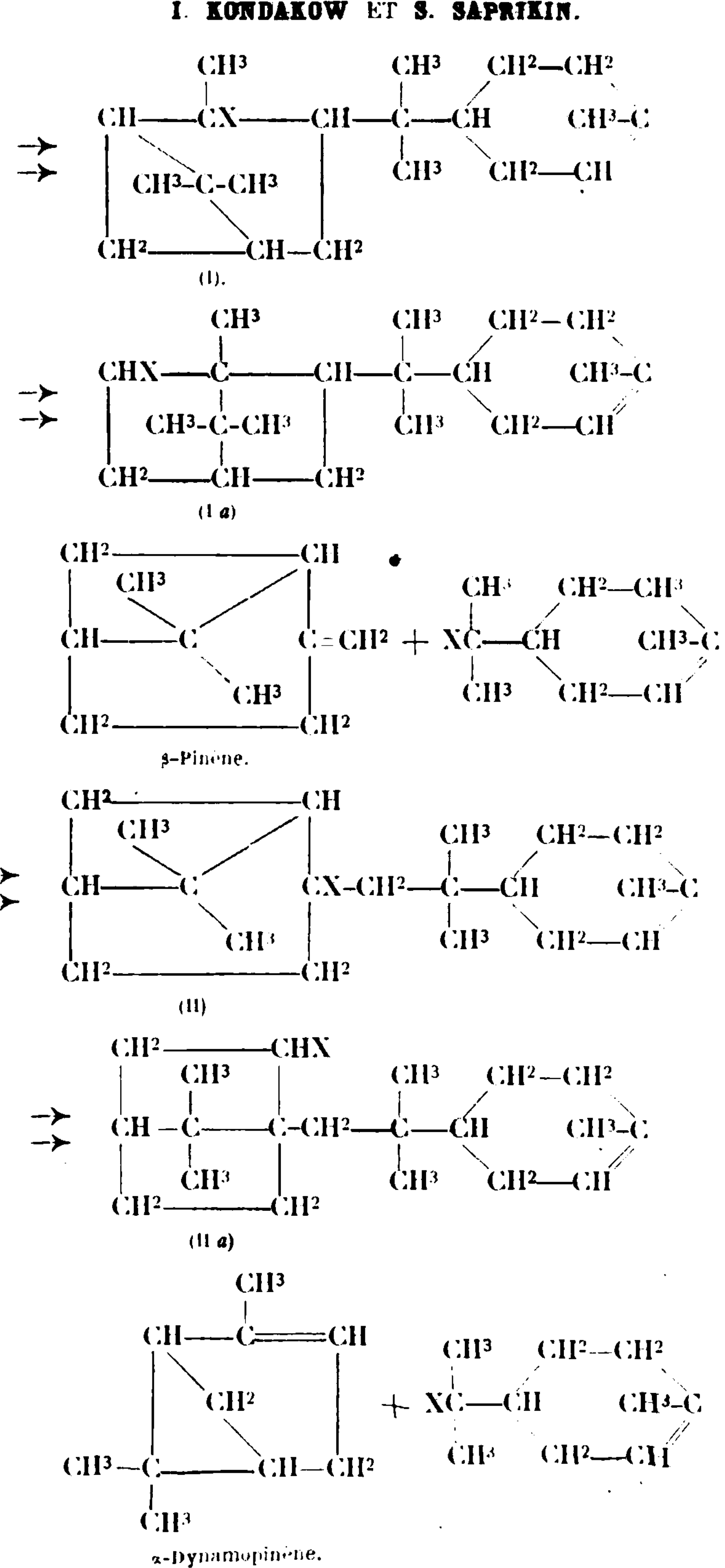
Une partie de terpinéol, comme l'a constaté Venable, subsiste après la condensation et une autre, en perdant les éléments de l'eau, fournit le *dipentène*, le terpinène, le terpinolène, qu'on a aussi trouvés parmi les produits de la réaction.

La synthèse d'un *diterpène* à partir du pinène et du chlorhydrate de limonène, du terpinéol ou des corps analogues, c'est-à-dire des composés à structure définie, occupe une place particulière parmi les autres méthodes de préparation synthétique des diterpènes naturels et artificiels.

En la comparant, par exemple, avec les synthèses de Semmler, sa particularité, sauf la température, consiste dans le fait, que là le mécanisme supposé de la polymérisation est basé sur des conceptions hypothétiques ou sur des données indirectes, tandis qu'ici la réaction a lieu suivant les schémas suivants dans lesquels $X = Cl$, Br, I, OH, SO^4H, AlX^2, $CH^3CO.O$, etc.

```
          CH3                  CH3   CH2--CH2
           |                    |   /         \
  CH-----C=======CH     +    XC---CH          CH3-C
  |  \           |              |   \         /
  |  CH3-C-CH3   |             CH3   CH2----CH
  |       \      |
  CH2---------CH-CH2
       α-Pinène.
```

(1) Voir la partie historique, ce *Bull.*, p. 918.
(2) *Ibid.*
(3) Le pinènehydrate en perdant l'eau ne fournit pas le *camphène*, mais le fénène ou l'α-pinène.



(I).

(I a)

β-Pinène.

(II)

(II a)

α-Dynamopinène.

(III)

(III a)

β-Dynamopinène.

(IV)

(X)

(IV a)

Ces premiers produits de la réaction suivant leur stabilité et autres causes, ou A), restent inaltérés ; ou B), subissent des transpositions intéressant avant tout le reste pinanique.

Il est loisible d'imaginer divers types de transformation, chacun des noyaux halogénés qui figurent dans les schémas précédents pouvant perdre les éléments d'un acide XH, suivant les modes déjà si complexes des combinaisons du pinène (ou autres) avec les hydracides.

Les diterpènes que nous avons isolés sont les premiers produits de cette perte d'hydracide, dans le diterpène + XH. Naturellement, leur structure exacte nous est encore inconnue.

Nos recherches ultérieures sont orientées pour tenter de suivre ces transformations en détail. Nous nous proposons de réaliser les

synthèses, décrites ci-dessous, de tétraterpènes et des polyterpènes avec deux et plus de molécules de ces diterpènes. Il nous paraît possible aussi d'effectuer le passage aux triterpènes, etc. La différence entre les diterpènes préparés synthétiquement et ceux obtenus par les autres méthodes dépend probablement d'impuretés difficiles à isoler et de la différence de la structure des composants.

Les diterpènes synthétiques préparés par nos méthodes ont servi par la comparaison avec les diterpènes préparés autrement. De nos expériences, il ressort que les diterpènes préparés par les méthodes anciennes, sont, sinon absolument identiques, du moins très semblables aux nôtres.

Cela nous conduit à l'idée, que dans ces cas, également, les réactions de polymérisation se font probablement d'après les schémas fondamentaux ci-dessus, mais avec la participation d'autres éthers intermédiaires de terpinéol, comme par exemple les éthers sulfuriques, phosphoriques et autres [du *p*-menthène-6-ol-8], lesquels, au moment de leur formation se fixent au pinène de la même manière que les éthers halogénés de terpinéol, ou les terpinéols mêmes.

De ce groupe des diterpènes, nous avons préparé par des anciennes méthodes ceux dont on ne trouve pas dans la littérature de données bien définies et, en premier lieu, le *colophène*.

Colophène.

Nous avons préparé ce diterpène d'après les données de Deville, Riban, Flawitzky, Armstrong-Tilden, en traitant l'essence de térébenthine par l'acide sulfurique à différentes concentrations. Pour la réaction, on avait pris 1000 cc. d'essence de térébenthine, Eb. = 158-159°; $\alpha_D = -33°,10'$, et 35 cc. d'acide sulfurique à 96 0/0.

L'acide était versé dans l'essence par petites portions en agitant constamment. Même avec ces précautions, la réaction était très énergique et la température montait très haut à certains moments. Après avoir séparé l'acide par lavages on distillait avec la vapeur d'eau et on avait deux parties : l'une volatile, dont le fractionnement fournit du térébène Eb. = 155-165°, avec du pinène et du camphène, du limonène, Eb. = 165-185°, $\alpha_D = -16°,48'$, du terpinolène, du terpinène, du cymène, de l'isobornéol, et des alcools fenchyliques.

Par distillation des portions non entraînables à la vapeur d'eau, on a isolé une portion contenant des traces des alcools mentionnés et un diterpène bouillant à 173-175° (11 mm.); avec $\alpha_D = \pm 0$; $d_{21} = 0,928$; $n_D = 1,51522$; M.R. = 88,40. Il y avait encore une fraction polyterpénique, bouillant au-dessus de 230° (11 mm.) sous forme d'un liquide transparent peu mobile.

Avec le pinène de l'essence de térébenthine russe: Eb. = 159-165° $\alpha_D = +16°,20$, l'échauffement est beaucoup plus petit qu'avec l'essence française. On a isolé un dipentène, 172-175°, $\alpha_D = -1°$, avec un peu de terpinolène, un peu d'isobornéol et d'alcool fenchylique, puis des polyterpènes parmi lesquels un *diterpène* liquide bouillant à 173-175° (11 mm.) avec $\alpha_D = +20'$; $d_{21} = 0,928$; $n_D = 1,51963$;

M.R. = 89,02 et un polyterpène bouillant au-dessus de 250°, sous forme d'une masse solide foncée, transparente, à aspect de colophane.

Nous avons obtenu les mêmes polyterpènes à plusieurs reprises pendant l'éthérification des mélanges de pinène et de camphène par l'acide acétique en présence de l'acide sulfurique (méthode de Bertram-Walbaum), du chlorure de Zn (méthode de Kondakow), de l'acide benzènesulfonique (méthode Barbier-Grignard) et autres substances; ainsi que dans les expériences relatives aux applications de la méthode B.-W. Certaines expériences ont été faites avec du pinène pur, d'autres avec du pinène mêlé de camphène.

Ces expériences ont donné les résultats suivants : Le *l*-pinène de l'essence française (une molécule), Eb. = 159-160°; $\alpha_D = -32°,55'$, a été dissous dans 2^{mol},1/2 d'acide acétique anhydre; on ajoutait à cette solution une quantité correspondante d'acide sulfurique à 50 0/0 par petites portions. La température montait à 60-70°, comme dans le procédé de préparation des acétates de terpinéol par la méthode B.-W. (1). Le mélange refroidi était ensuite chauffé au bain-marie à 60° plusieurs heures.

Le produit, après lavage, a été distillé avec la vapeur d'eau; il a fourni une partie volatile et un résidu non volatil atteignant 50 0/0 environ du pinène employé. Par fractionnement de ce dernier sous pression de 15 mm., on a isolé les parties suivantes :

(1) 177-184° $\alpha_D = -0°,8'$ $d_{19,5} = 0,935$ $n^t = 1,51603$
(2) 184-230° une quantité insignifiante
(3) 230-270° $\alpha_D = -0°,4'$; $d_{19,5} = 0,888$ (une petite portion)
(4) Un résidu solide ressemblant à la colophane.

Des parties distillant avec la vapeur d'eau après saponification des éthers on a isolé, par fractionnement, du dipentène, puis du bornéol et du terpinéol.

Le pinène droit de l'essence russe Eb. = 159-165° (763) $\alpha_D = +16°,20'$ a été traité de même. On a isolé une partie volatile, $\alpha_D = +4°,30'$, composé des hydrocarbures 170-188° (768), $\alpha_D = +1°,30'$; traitée pour la seconde fois par le même procédé, elle a fourni un produit inactif, composé de dipentène et de terpinolène. Par fractionnement des parties non volatiles, on a obtenu un *diterpène* Eb. = 173-175° (11 mm.); $\alpha_D = \pm 0$; $d_{21} = 0,932$; $n_D = 1,51677$.

Il semble que le dipentène (limonène) ne subit pas d'éthérification suivant B.-Walb., et reste dans le résidu; mais on ne sait pas, d'après ces expériences, s'il participe à la formation des polyterpènes. Pour résoudre la question on a fait une expérience avec du *limonène pur*, Eb. = 175-179°; $\alpha_D = +72°$.

On a observé une différence considérable. Le mélange préparé pour l'éthérification ne s'échauffait pas après introduction de H^2SO^4 et ne formait pas une solution homogène, si on ne chauffait pas un temps considérable à 60°, en agitant constamment.

On a obtenu un produit contenant 14 0/0 d'éthers; après leur

séparation par distillation avec la vapeur d'eau, on a obtenu le *diterpène* dans le résidu Des parties volatiles, on a isolé du dipentène, du terpinéol, avec d'autres substances. La partie non volatile était constituée principalement par un *diterpène* : Eb. = 173-178° (11 mm.); $\alpha_D = \pm 0$; $d_{20} = 0,923$; $n_D = 1,52050$.

Une autre expérience a été faite avec les fractions de l'essence de térébenthine russe, Eb = 165-175°; $\alpha_D = + 14°$; qui contenaient du pinène, du dipentène, du sylvestrène et du cymène. Après éthérification, suivant B.-W., et traitement approprié on a isolé du dipentène, du terpinolène, avec de petites quantités de cymène, puis un diterpène, Eb. = 173-175° (11 mm.), $\alpha_D = \pm 0$; $d_{17,5} = 0,933$; $n_D = 1,51631$. Le polymère du résidu avait un aspect de colophane.

Ces diterpènes ressemblent au diterpène obtenu par Semmler en chauffant du limonène avec de l'acide acétique en présence d'acide sulfurique, dans des conditions qui n'ont pas été indiquées avec plus de détails [tableau I], et au *diterpène* obtenu par Brooks avec du limonène et de l'acide sulfurique (voir tableau).

Donc, la différence avec notre méthode consiste dans le fait que le limonène se polimérise partiellement; la première phase de la réaction consiste ici dans la formation des éthers du terpinéol qui se fixent au limonène et donnent un terpène dihexacyclique en passant par un composé dicyclique intermédiaire, après séparation des éléments de l'acide.

En passant à l'éthérification des mélanges de pinène avec du camphène (obtenus des huiles essentielles, ou par des réactions synthétiques, ou préparés artificiellement), nous devons souligner qu'elle se fait, comme l'a démontré Kondakow, tout autrement que dans le cas du pinène ou du camphène pur.

Nous citons les faits suivants extraits de recherches inédites de Kondakow, sur lesquelles est basé le brevet de Peufaillit (1).

Par exemple, un mélange de 20 0/0 de camphène et 80 0/0 de pinène éthérifié suivant B.-W. et agité constamment s'échauffe jusqu'à 50°, tandis qu'un mélange de quantités égales de pinène et de camphène ne s'échauffe presque pas de lui-même; il est nécessaire de l'agiter pendant un temps assez prolongé en le chauffant pour obtenir une solution homogène.

Dans le cas des mélanges à 80 0/0 de camphène et 20 0/0 de pinène, se solidifiant déjà dans le mélange réfrigérant, ou de camphène pur, il est nécessaire de chauffer le mélange, en agitant constamment, pour qu'une solution homogène se forme et que l'éthérification commence.

De ces expériences, il suit que la vitesse de l'addition des acides au pinène et au camphène n'est pas la même. Cette thèse est confirmée aussi par les données de l'éthérification du camphène et du pinène par d'autres acides, données établies par Kondakow.

Une autre particularité de l'éthérification de pinène en présence de H^2SO^4 est que, toujours une partie de pinène fournit du dipentène et des polyterpènes, comme on le prouvera ultérieurement.

Les expériences ci-dessus prouvent que le pinène, pendant l'éthé-

(1) Brevet français, 545368. C., 1923, II. p. 1153.

rification par la méthode de B.-W., se polymérise à raison de 50 0/0, se transforme en dipentène à raison de 35-40 0/0, et en éthers de terpinéol, de bornéol, etc., à raison de 10 0/0. Par ces faits, le schéma de polymérisation est confirmé. La formation du camphène lors de ces éthérifications indique qu'il s'est formé de l'hydrate de pinène vrai.

Les difficultés de caractériser le camphène dans les mélanges contenant de grandes quantités de pinène consistent non pas dans le fait qu'à l'isobornéol se trouve mélangé le terpinéol, qui est difficile à séparer, comme le pensent Bertram-Walbaum (1), mais en ce que le pinène subit une série de changements profonds, qui jusqu'à présent ont peu attiré l'attention, changements qui limitent l'application de cette méthode pour prouver la présence du camphène dans le pinène.

L'impossibilité de séparer le camphène du pinène par distillation fractionnée dans les appareils les plus perfectionnés, l'impossibilité d'isoler le camphène par refroidissement de ces mélanges avec le pinène jusqu'à 20°, quand il est contenu en raison de 75 0/0 (recherches de Darmois vérifiées par Kondakow) rendent très appréciable la seule méthode de séparation de ces deux hydrocarbures de Balbiano-Paolin (2) partiellement complétée par Henderson-Agnew (3), Tausz (4) et Kondakow en 1920 (5). Ce dernier en élaborant une méthode de camphénisation du pinène sous l'influence des phénols et de leur substituts, a établi en opérant avec toutes les proportions possibles de pinène avec le camphène, qu'il n'est pas nécessaire de diluer ces mélanges par l'éther de pétrole, comme le recommandent Balbiano-Paolini dans le cas du camphène pur. Secondement, des composés doubles mercuriques de camphène qu'on obtient par traitement de ces mélanges par l'acétate de mercure après séparation par lavage des parties solubles et après leur décomposition par l'hydrogène sulfuré on ne peut pas distiller le camphène sans neutralisation préalable des alcalis. Sans ces précautions, les propriétés optiques du camphène s'altèrent graduellement.

Kondakow a constaté encore que le pinène donne apparemment un composé instable avec l'acétate de mercure, que les composés doubles avec le camphène et le pinène peuvent être fournis, non seulement par l'acétate de mercure et le sublimé, mais aussi par les autres sels mercuriques des acides organiques. Les résultats de ces expériences et l'attitude des sels mercuriques envers les autres terpènes et, en particulier, envers ceux qui contiennent le groupement méthénique (sabinène, fenène et autres) seront publiés séparément.

Dans les filtrats, après le traitement des mélanges du pinène avec le camphène, suivant Balbiano-Paolini, après leur neutralisa-

(1) *Ibid.*
(2) *D. ch. G.*, t. 36, p. 3575.
(3) *Chem. Soc.*, t. 95, p. 288; *C. B.*, 1909 (II), p. 1561.
(4) *C. B.*, 1923 (II), p. 1153.
(5) *C. Z.*, 1918, p. 649.

tion (Henderson-Aguew) il est facile de constater tous les produits neutres et acides de l'oxydation du pinène.

Henderson-Agnew (*Chem. Soc.*, t. **93**, p. 288; 1908) expliquent la formation du *sobrerol* du pinène au cours de la réaction Balbiano-Paolini par l'ouverture du noyau tétraméthylénique, ce qui est en contradiction avec la propriété chimique fondamentale qu'a le pinène de réagir tout d'abord à la liaison éthylénique, ainsi que l'a démontré l'un de nous (*Ch. Z.*, t. **29**, p. 1226; 1905).

Plus tard, Balbiano lui-même (*D. ch. G.*, t. **48**, p. 394; 1915) a expliqué que le *sobrerol* se forme à partir du pinène sous l'influence de l'acétate de mercure, non directement, mais après isomérisation préalable du pinène en *isopinène*. Cette explication n'est pas exacte non plus, parce que l'*isopinène* avec structure de Zelinsky n'existe pas et même ne peut probablement pas exister (*Chem. Zeit.*, t. **29**, p. 1225; 1905; et *Ann. Chem.*, t. **437**, p. 1; 1924). Reste la seule explication plausible de la formation du *sobrerol* du pinène dans tous les cas par le glycol du α-pinène ou par ses dérivés.

Polymérisation du pinène sous l'influence de $SbCl^3$.

De la partie historique (tableau II) nous avons vu que les diterpènes « synthétiques » ont été obtenus par Riban en traitant le pinène, non seulement par l'acide sulfurique, mais encore par $SbCl^3$. Sauf la temp. d'ébullition, 318-320°, Riban n'a indiqué aucune propriété des diterpènes obtenus. Nous avons donc répété ces expériences. On a pris du pinène de l'essence française, Eb. = 157-158°, $\alpha_D =$ — 35°,15'. La quantité du trichlorure d'antimoine, préalablement desséché dans le dessiccateur, par rapport au pinène, fut de 25 0/0.

Lorsqu'on introduisait ce sel par petites portions dans le pinène, la température montait à 80°. Les produits de la réaction formaient une masse brune d'une consistance graisseuse. Comme Riban l'a indiqué, on l'a agitée plusieurs fois avec de l'alcool absolu, d'abord à température ordinaire et ensuite au bain-marie. Le résidu de ce traitement, séparé de l'oxychlorure d'antimoine a été distillé dans le vide. Après plusieurs distillations on a isolé la fraction *diterpénique* bouillant à 174-180° (11 mm.) avec $\alpha_D = -14°$; $d_{21} = 0,938$.

Au-dessus de 240°, on a isolé un *polyterpène* solide. Des extraits alcooliques, après évaporation de l'alcool, on a obtenu un carbure 158-165°, composé de *camphène* et du même diterpène que ci-dessus. Il se forme 50 0/0 de diterpène, 40 0/0 de polyterpène et des quantités insignifiantes de chlorure de bornyle et de camphène.

Une autre expérience a été faite avec le pinène droit de l'essence de térébenthine russe, Eb. = 157-160°, $\alpha_D = + 25°,30'$. Cette fois, les produits de la réaction, après addition d'alcali, ont été distillés avec la vapeur d'eau. On a isolé du distillat un carbure ayant $\alpha_D = + 16°$, qui, après répétition du traitement, a fourni un polyterpène et un résidu $\alpha_D = + 5°$; celui-ci, après un troisième traitement ne se polymérisait plus et était composé d'un hydrocarbure bouillant à 167-175°, $\alpha_D = + 2°$, et d'un chlorhydrate de pinène passant à 72-85° (12 mm.), qui, par congélation, fournissait un chlorhydrate de pinène droit fusible à 124-126°, $\alpha_D =$ + 18°.

Des produits restant après l'évaporation des parties volatiles, les

polyterpènes ont été extraits par l'éther de pétrole et ont été soumis à une distillation fractionnée qui a fourni un *diterpène* (55 0/0) bouillant à 175-180° (12 mm.), avec $\alpha_D = +1°,20'$; $d_{17} = 0,929$ et un *polyterpène* (20 0/0) sous forme d'une masse jaune clair, transparente, cassante, ayant l'aspect de la colophane. Une autre expérience a été faite avec un pinène de l'essence russe bouillant à 157-165°; $\alpha_D = +24°,30'$, avec la seule différence que le traitement par le $SbCl^3$ a été fait en chauffant au bain-marie; les produits de la réaction ont été encore les mêmes.

La quatrième expérience a été faite avec les fractions de l'essence russe, Eb. = 165-175°, $\alpha_D = +17°.45'$, composées de pinène avec des petites quantités de dipentène, de sylvestrène et de cymène. L'échauffement atteignit 60°. On a obtenu un hydrocarbure, distillant 167-175°, $\alpha_D = -2°,10'$, un chlorhydrate de pinène, Eb. = 75-85° (12 mm.), se solidifiant à température ordinaire, un diterpène bouillant à 175-180° (12 mm.), $\alpha_D = +1$; $d_{17} = 0,920$; et un polyterpène à aspect de colophane.

De ces expériences, il apparaît que, par la méthode de Riban, on obtient presque exclusivement des polyterpènes, si on prend du pinène pur; si on traite des mélanges de pinène avec des terpènes monocycliques, contenus, par exemple, dans l'essence de térébenthine russe, il se forme moins de polyterpènes et il reste des terpènes monocycliques non attaqués. Le diterpène obtenu par cette méthode a été trouvé, sinon absolument identique aux diterpènes préparés synthétiquement et au colophène de Deville, en tout cas très proche, sauf sous le rapport de son activité optique, probablement à cause d'impuretés.

Parmi les méthodes de polymérisation du pinène, il convenait de vérifier aussi la méthode de Frankforter et Poppe (1), parce que les constantes indiquées par ces chercheurs pour leur diterpène ne correspondaient pas complètement aux nôtres; et aussi parce qu'ils attribuent le mécanisme de la formation des polyterpènes à du diiodopinène formé dans la réaction. Cette explication a provoqué des doutes, parce qu'il n'existe pas de diiodopinène vrai comparable aux dichloro- et dibromopinènes. Il est douteux que ces dihalogénocamphanes puissent engendrer un diterpène, même sous l'action des sels halogénés d'aluminium.

Il nous paraissait plus probable que les pinènes et les dérivés du terpinéol participaient ici également à la formation des polyterpènes. La répétition des expériences de Frankforter-Poppe justifie une pareille explication.

Réactions du pinène avec l'iodure d'aluminium.

Frankforter et Poppe, comme on le sait, ont étudié l'action de l'iode sur le pinène, ce qui a été fait aussi par d'autres chercheurs comme Deville, Gaskel, Armstrong-Tilden, mais avec la seule différence qu'ils ont produit cette réaction en présence de chlorure ou d'iodure d'aluminium. Nous avons répété leur expérience en dissolvant l'iodure d'aluminium dans le sulfure de carbone. Nous avons

(1) *Ibid.* Voir partie historique.

pris du pinène de l'essence française, Eb. = 157-158°, $\alpha_D = +35°,15$. Dans ce pinène (500 gr.), refroidi par un mélange réfrigérant, on versait goutte à goutte la solution de 50 gr. d'iodure dans le sulfure de carbone. Même avec ces précautions, il se produisait une réaction violente. Après la fin de la réaction, dans le mélange refroidi, on introduisait, par petites portions, l'iode (600 gr.). Le mélange a été ensuite abandonné pendant 10 jours à la température du labotoire, après quoi le mélange, comme le recommandent F.-P., a été chauffé pendant 5 heures au bain-marie. En traitant les produits de la réaction par l'eau, on obtenait deux couches : une couche légère et l'autre lourde. Les deux couches ont été lavées séparément avec de l'eau, avec de l'hyposulfite de sodium et encore avec de l'eau.

La couche légère avait une coloration verte et, par fractionnement, a fourni :

1° Un hydrocarbure 167-172°; $\alpha_D = +0°$; composé de cymène, de dipentène, et d'une quantité insignifiante de camphène; 2° de l'iodure de bornyle 100-115° (11 mm.) transformable en bornylène, suivant la méthode de Kondakow: 3° des polyterpènes En fractionnant ces derniers on a isolé un *diterpène* (17 0/0) Eb. = 172-176° (11 mm.), $\alpha_D = -1°,20'$, $d_{21} = 0,927$, $n_D = 1,51652$ et un polyterpène (56 0/0) sous forme d'une masse rouge, fragile, vitreuse.

Par fractionnement de la couche lourde on a obtenu les mêmes produits. Nous n'avons pas constaté la présence du diiodure de pinène, et il est peu probable que, dans la réaction de Frankforter et Poppe, les polyterpènes se soient formés à partir de ce composé. Pour le démontrer, il fallait prouver que la formation des polymères a lieu sous l'influence des sels halogénés d'aluminium seuls. Le processus serait alors le suivant : dans une première phase, ces sels donnent avec les pinènes des produits d'addition, suivant les schémas de Kondakow (1) ceux-ci perdent ensuite les éléments des hydracides; ces derniers forment avec le pinène des halogène-hydrates de bornéol ou de terpinéols; ces derniers se combinent, sous l'influence des sels d'aluminium avec le pinène ou les autres hydrocarbures non saturés, absolument de la même manière que dans la réaction des hydrocarbures oléfiniques et des terpènes avec les éthers halogénés des alcools sous l'action du chlorure de zinc, comme cela a été prouvé par Kondakow. Nous avons donc fait une série d'expériences de polymérisation sous l'influence des chlorure, bromure et iodure d'aluminium, du chlorure ferrique, des composés halogénés du bore et autres; nous avons obtenu des résultats qui confirment notre hypothèse. Nous décrirons quelques expériences.

Action du chlorure d'aluminium sur le pinène.

L'essence française, Eb. = 158-159°; $\alpha_D = 32°,30'$ (500 gr.) a été traitée par du chlorure d'aluminium sublimé (50 gr.) en agitant constamment et en évitant l'humidité. Quand on ajoutait le sel à l'essence par petites portions, il se produisait des conflagrations et la température s'élevait.

(1) *J. pr.* (2), 1900, t. **62**, p. 166; 1901, t. **63**, p. 113; *Acta*, 1901. N° 1.

Le produit de la réaction (dans une série de cas) après neutralisation par les alcalis, a été distillé avec la vapeur d'eau. Le distillat volatil obtenu après des traitements réitérés suivant le même procédé, consistait en *dipentène*, Eb. = 175-179°, $\alpha_D = + 0°$, avec du *chlorure de bornyle*. Le polymère ne distillant pas avec la vapeur d'eau a fourni par fractionnement : 20 0/0 de diterpène $C^{20}H^{32}$, M = 269°, bouillant à 172-174° (11 mm.); $\alpha_D = -1°,5'$; $d_{17} = 0,924$; et 50 0/0 de polyterpène, identique à celui décrit ci-dessus.

En ajoutant le chlorure d'aluminium par grandes portions, on avait une réaction plus violente que dans le premier cas, mais les produits obtenus étaient les mêmes; le rendement en polyterpènes était seulement plus grand. Même résultats à partir de l'essence de térébenthine russe, Eb. = 165-175°, $\alpha_D = + 17°,45'$.

Pour la confirmation ultérieure de ces données, on a fait des expériences avec le chlorure ferrique qui, comme on le sait, agit de la même manière que les sels halogénés de l'aluminium (Riban) (1).

Action du chlorure ferrique sur le pinène.

Pour cette expérience on a utilisé du chlorure ferrique fraîchement sublimé et du pinène gauche, Eb. = 158-159°, $\alpha_D = -32°,30'$. En ajoutant le chlorure ferrique au pinène par de très petites portions et en agitant constamment, on a une réaction vive, mais l'échauffement est insiguiliant; finalement les produits de la réaction ont été chauffés pendant 3 heures au bain-marie. La partie volatile, isolée après le premier traitement des produits de cette réaction, consistait en un mélange de pinène et de camphène bouillant à 158-160°; $\alpha_D = -36°$. dont l'éthérification a fourni de l'isobornéol avec une petite quantité de terpinéol. Des produits volatils, bouillant à 75-85° (12 mm.), on a isolé le chlorure de bornyl fusible à 122-125°.

Des parties contenant les polyterpènes on a isolé par fractionnement un *diterpène* $C^{20}H^{32}$ bouillant à 172-174° (11 mm.), avec $\alpha_D = -1°$; $d_{17} = 0,922$; $n_D = 1,5611$, MR = 89,10, et un polyterpène brun, à aspect de colophane.

Action du fluorure de bore sur le pinène.

On sait que les composés de bore ont souvent été employés pour différents polymères des hydrocarbures (2) et, en particulier, du pinène par Deville (3), Berthelot (4), mais on n'a indiqué aucune propriété des polyterpènes obtenus. Pour compléter cette lacune, nous avons répété les expériences.

On a pris du pinène, Eb. = 157-160°, $\alpha_D = + 25°,30'$. Lorsqu'on faisait passer dans ce carbure un courant lent de fluorure de bore à température ordinaire, pendant 20 minutes environ, il se produisait un échauffement et le mélange rougissait; si on ne refroidissait

(1) *Ann. ch.* (5), 1875, t. 6, p. 42.
(2) LANDOLPH *D. ch. G.*, 1879, t. 12, p. 1578.
(3) *Ann. ch.* (2), 1839, t. 75, p. 66; 1849 (3), t. 26, p. 85.
(4) *Ann. ch.* (3), 1858, t. 38, p. 41.

pas et continuait à faire passer le courant de gaz, la réaction devenait de temps on temps très violente avec soubresaut et effervescence. Refroidi alors, le produit se solidifiait et devenait rouge foncé; quand on ajoutait de l'alcali le produit se décolorait. Par distillation avec la vapeur d'eau, on séparait la partie volatile (α_D = — 1°) dont on a isolé un dipentène : 172-175°; α_D = + 0, avec une petite quantité de substance à température d'ébullition basse, probablement du camphène.

Le produit ne distillant pas avec la vapeur d'eau, a fourni par fractionnement un *diterpène* (70 0/0) bouillant à 173-176° (11 mm.), α_D = 1°, d_{17} = 0,930°; n_D = 1,51795, MR = 88,18. Ce diterpène, redistillé sur du sodium, sous la pression atmosphérique (762) bouillait à 329-333°; avec α_D = — 1°; $d_{18,5}$ = 0,927; n_D = 1,51226; MR = 88,04. Outre ce diterpène, on a obtenu des polyterpènes dans les fractions bouillant au-dessus de 255° (11 mm.) sous forme d'une masse jaune clair ayant l'aspect de la colophane. Les expériences avec les autres composés halogénés du bore et avec les autres terpènes ont été décrites dans la thèse de M. Saprikin.

Les données obtenues dans les synthèses des diterpènes par notre méthode et celles que nous avons vérifiées figurent dans le tableau suivant N° III.

Après les tableaux composés par nous, d'après les résultats vérifiés, les tableaux de Semmler (*D. ch. G.*, t. **46**, p. 772; 1913; t. **47**, p. 2077; 1914), de By-So-Uchida (*Am. chem. Soc.*, t. **38**, p. 687; 1916) perdent toute signification.

Propriétés des diterpènes.

Tous les diterpènes que nous avons obtenus, redistillés sur du Na, sont des liquides absolument incolores, presque inodores, de saveur amère, d'une consistance sirupeuse, avec une fluorescence bleu clair. Conservés, ils prennent graduellement une coloration jaune, en s'oxydant. Ils ne sont pas solubles dans les alcools méthylique et éthylique et dans la glycérine à température ordinaire; à chaud, ils se dissolvent. Ils sont assez solubles dans l'alcool amylique et dans l'acide acétique chaud, d'où ils précipitent lorsqu'on refroidit; ils sont très solubles dans les hydrocarbures (l'éther de pétrole, la benzine, le benzène, le toluène), dans le sulfure de carbone, le chloroforme, l'acétone, les éthers éthylique et amylique, l'éther acétique, etc.

Ces diterpènes sont des solvants excellents pour plusieurs substances naturelles, comme les résines, les baumes et autres. A basse température, il fixent le brome, mais les produits obtenus se décomposent très vite eu perdant l'HBr. Ils ne donnent point de composés bromés cristallins; les produits de décomposition contiennent des quantités variables de brome. Les diterpènes se combinent avec les hydracides, par exemple avec le gaz chlorhydrique sec entre — 20° et + 20°, dans l'éther, le benzène, etc., mais ne forment ni composés cristallins, ni composés définis; on obtient des produits chlorés contenant 8 0/0 environ de chlore, alors que pour $C^{20}H^{32}HCl$ il en faudrait 11,22 0/0.

Les diterpènes ne subissent pas de polymérisation ultérieure

TABLEAU III.

A. — Diterpènes synthétiques.

NOTA. — Pour RM de $C^{20}H^{32}$, on aurait $|^{=2} = 87,07$; $|^{=3} = 88,77$.

Auteurs	Méthode de préparation	T. E.	Pouvoir rotatoire	Poids spécifique	Réfraction	Réfraction moléculaire
	l-Pinène + chlorhydrate de limonène	170-174° (11)mm	± 0°	0,925 (17°5)	1,52181	89,65
		174-178 (11)	± 0	0,927 (17,5)	1,51584	88,59
		330-332 (760)	± 0	0,932 (17,5)	1,51983	88,59
	d-Pinène + chlorhydrate de limonène	175-178 (11)	± 0	0,934 (21°)	1,51802	87,88
	l-Pinène + *l*-terpinéol	173-175 (11)	— 1	0,922 (17°)	1,51699	87,88
	Diterpène + saturé par HCl et traité par KHO + C^2H^5OH..........	182-186 (11)	— 1	0,936 (20,5)	1,50983	86,82
	l-Pinène d'après Deville	173-175 (11)	± 0	0,928 (21°)	1,51522	88,40
	d-Pinène —	173-175 (1)	+ 20′	0,928 (21°)	1,51963	89,02
	l-Pinène + CH^3COHO + H^2SO^4 50 0/0.	177-184 (15)	— 8′	0,935 (19,5)	1,51603	»
	d-Pinène — — .	173-175 (11)	± 0°	0,932 (21°)	1,5177	88,02
Kondakow-Saprikin	*l*-Pinène + $SbCl^3$..................	174-180 (12)	— 13,56′	0,938 (21°)	1,51786	»
	d-Pinène —	175-180 (12)	+ 1,20	0,929 (17°)	1,51878	»
	d-Pinène + dipentène + sylvestrène + $SbCl^3$..................	175-180 (12)	+ 1	0,920 (17°)	»	»
	l-Pinène + AlI^3 + I^2..............	172-174 (11)	— 1,20′	0,924 (21°)	1,51652	»
	l-Pinène + $AlCl^3$..................	172-174 (11)	— 1,5′	0,924 (17°)	1,51902	»

	l-Pinène + BF^3	[illegible] (11)	— [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	d-Pinène —	173-176 (11)	+ 1	0,930 (17°)	1,51495	88,18
	l-Limonène + CH^3COHO + H^2SO^4 50 0/0	173-175 (11)	± 0	0,933 (17,5)	1,51631	»
Semmler	Limonène + CH^3COHO + H^2SO^4 50 0/0	173-478 (11)	± 0	0,923 (20°)	1,5205	»
Lafont	Dicitrène	210-212 (40)	± 0	0,9404 (0°)	»	»
Brocks	Limonène + H^3SO^4	167-172 (12)	— 1	0,9523 (10°)	»	»
Berkengeim	Menthone + P^2O^5	320-325	»	0,9535 (0°)	»	»
Semmler	Carvenène + H^2SO^4	170-173 (10)	»	0,928 (20°)	1,5175	»
	l-Pinène B-W	230-270 (11)	— 4′	0,888 (18°) (?)	»	»

B. — Les « colophènes » de la colophane et des acides résineux.

	« Colophène ».					
Deville	La colophane sous pression atmosphérique	310-315°	± 0°	0,940	»	»
				0,930 (21°)	»	»
Renard	Dithérébenthyl	334-346 (760^{mm})	+ 60,9°	0,9688	1,53	»
Bischoff-Natsfogel	La colophane sous pression de 30^{mm}.	»	»	»	»	»
Easterfeld-Bagley	— — de 12^{mm}.	340-345 (760)	+ 92,9	0,9727 (18°)	1,538	»
		247-250 (82)	»	0,9728 (18°)	1,537	»
		199-200 (13)	»	0,973 (19°)	»	»
	Chloranhydride de l'ac. abiétinique.	200-202 (17)	»	»	»	»
	Colophane américaine	210-211 (26,5)	»	0,9740 (20°)	»	»

par les réactifs polymérisants des terpènes; traités par le soufre, ils ne donnent pas naissance en quantité appréciable au *rétène* ou à ses dérivés.

Les diterpènes absorbent lentement l'oxygène. Par exemple, pendant trois mois ils absorbent 5 0/0 au lieu de 5,88 0/0 calculé d'après la formule $C^{20}H^{32}O$. Ils décolorent le permanganate en acquérant graduellement l'odeur de camphre avec formation des produits solubles dans l'alcool et distillant à 196-220° (12 mm.) environ. Ils s'oxydent encore plus énergiquement par l'ozone. Lorsqu'on les traite par l'acide azotique de différentes concentrations, il se dégage des oxydes d'azote et il se forme des masses friables jaunes, solubles dans les alcalis. Cependant il ne se forme pas de produits nitrés définis ni d'acides faciles à caractériser. Les autres réactifs connus des terpènes ne formant pas non plus de dérivés définis.

Les réactions des diterpènes surtout envers les hydracides indiquent qu'ils ne sont pas homogènes, mais constitués d'un mélange d'au moins deux isomères, dont l'un fonctionne comme un diterpène non saturé et l'autre comme un hydrocarbure saturé, contenant un groupement polycyclique. Les diterpènes isolés de ces composés halogénés ont d'autres propriétés que les diterpènes originels. Les diterpènes sont décomposés à haute température en monoterpènes.

Nous nous réservons l'étude détaillée et complète des diterpènes synthétiques (réduction, oxydation, nitration, etc.). Ces travaux sont l'objet de nos recherches actuelles.

Les triterpènes.

Les représentants de ce groupe ou n'existent pas du tout dans la nature, ou se rencontrent très rarement, car jusqu'à présent on ne possède pas de données certaines sur leur extraction dans des substances naturelles.

On ne connaît qu'un triterpène naturel isolé par Mathes-Rochdich (1) de l'huile de cacao, mais en quantité tellement insignifiante qu'on se demande s'il préexistait, ou si ce n'est pas un produit de décomposition des stérines (stiphostérine) contenues dans cette huile. Ce triterpène solide, de composition $C^{30}H^{48}$, fond à 133-136° et ressemble aux *amyrilènes*.

Ces derniers n'ont pas été trouvés dans la nature, mais sont obtenus des alcools correspondants, les β-*amyrines* extraites de la résine élémi.

Quelques notions historiques et expérimentales sur ces deux alcools et sur les hydrocarbures qui en dérivent se trouvent dans l'article de Alb. Vesterberg (2) et dans les recherches de Tschirch (3).

Les alcools secondaires α et β amyrines donnent des éthers composés avec les acides organiques, mais ne donnent pas d'éthers chlorhydriques; traités par PCl^5, ils perdent les éléments de l'eau et fournissent les *amyrilènes*.

(1) *D. ch. G.*, 1808, t. **41**, p. 19 et 1591.
(2) *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 1242; 1890, t. **23**, p. 3186; 1892, t. **24**, p. 3824-36.
(3) *Ar.*, t. **240**, p. 305-22; t. **241**, p. 153; t. **242**, p. 119 et p. 350.

On connaît trois amyrilènes *d*-α, *l*-α et *l*-γ inactif. Les deux premiers s'obtiennent des alcools correspondants α et β et le dernier par déshydratation de ces mêmes alcools par le P^2O^5.

Avant nos recherches, les triterpènes synthétiques n'avaient été obtenus que par Semmler (1) lors de l'étude des produits de la polymérisation du *zingiberène* $C^{15}H^{24}$ et de l'isoprène C^5H^8.

Dans les fractions des produits de cette polymérisation distillant entre 200-300° (11 mm.) on a trouvé le carbure $C^{30}H^{48}$ *dizingiberène*, triterpène liquide, bouillant à 260-280° (11 mm.), $[\alpha]_D = -5°$; $d_{20} = 0{,}9287$; $n_D = 1{,}5187$; M. $C^{30}H^{48}|^{=5} = 138{,}8$; le chiffre obtenu $= 133{,}3$.

Après la publication de nos recherches, Brooks (2) a obtenu, en produisant la polymérisation par l'acide sulfurique, de α-pinène, du β-pinène et du limonène, des portions distillant entre 245-260° (12 mm.) sous forme de liquides visqueux, qu'il délinit ainsi : « probably tripolymer $C^{30}H^{48}$ very viscous ».

D'après nos connaissances, personne n'a obtenu d'autres triterpènes avant nos recherches.

Dans nos expériences de condensation décrites ci-dessus, presque dans tous les cas on obtenait en même temps que les diterpènes des hydrocarbures en quantités plus ou moins grandes distillant dans les limites de températures 235-250° (surtout à 250°, 11 mm.) sous forme de liquides visqueux peu mobiles. Pendant les synthèses des polyterpènes, par exemple suivant la méthode de Riban, on obtenait le maximnm de ces fractions, jusqu'à 20 0/0. En fractionnant les produits obtenus lors du traitement du pinène gauche par $SbCl^3$, on a isolé le *triterpène* $C^{30}H^{48}$ bouillant à 250–255° (11 mm.) avec $\alpha_D = -1°{,}30$ (en solution benzénique) $d_{25,5} = 0{,}890$.

La comparaison de ce triterpène avec le dizingiberène de Semmler indique de grandes différences de propriétés physiques. Nous nous réservons l'étude détaillée de ces triterpènes.

Les tétraterpènes.

Colophonène ou tétrapinène.

Les tétraterpènes naturels n'ont pas été isolés jusqu'à présent. Synthétiquement, ils ont été obtenus par plusieurs chercheurs qui ont employé les méthodes indiquées de polymérisation des monoterpènes Riban, Steinhopf, Pesci, Venable, Frankforter–Poppe, Brooks, Prins.

Pour la première fois, Riban (3) a obtenu en traitant le pinène de l'essence de térébenthine française par $SbCl^3$ un produit solide, sous forme de masse fragile, ayant l'aspect de la colophane et l'a nommé le *tétratérébenthène*. Ensuite le même auteur a obtenu un polymère du térébène de même aspect et l'a nommé *tétratérébène*; il n'a pas indiqué la différence entre ces polymères.

Riban a indiqué la température de fusion du tétratérébenthène 100° environ; avec $\alpha_J = 20°$; $d_0 = 0{,}977$ et son aptitude à se décomposer en diterpène *colophène* (318-320°) et un monoterpène *dipentène*.

(1) *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 1821.
(2) *Am.*, 1918, t. **40**, p. 844; *C. B.* [2], 1918, p. 525.
(3) *A. ch.* [5], 1876, t. **6**, p. 40.

Riban a obtenu les produits d'addition de ce tétrapolymère avec l'acide chlorhydrique : $C^{40}H^{64}HCl$ et $C^{40}H^{64}2HCl$, et avec l'acide bromhydrique : $C^{40}H^{64}2HBr$; il a également constaté sa propriété, surtout à l'état de poudre, de s'unir avec l'oxygène de l'air, cependant sans former des acides.

Plus tard le même *tétratérébenthène* a été obtenu par Steinkopf (1) sous l'action du chlorure d'aluminium.

Le tétraterpène préparé ainsi fondait à 77-78°.

Frankforter et Poppe (2) ont également obtenu un tétraterpène cristallin, fusible à 102-103°, à l'aide du pinène et de $I^2 + AlI^3$ et l'ont nommé *tétrapinène* ou *colophonène*.

Outre le point de fusion, ils ont indiqué le poids moléculaire 539 déterminé par cryoscopie : $(C^{10}H^{16})^4 = 544$, et obtenu le chlorodérivé $(C^{10}H^{15}Cl)^4$ contenant 20,66 0/0 Cl au lieu de 20,82 0/0. Nous avons ici un tétraterpène avec des noms différents, mais probablement identique ou isomère de structure avec les précédents. Nous avons d'ailleurs rencontré de ces tétraterpènes en étudiant les diterpènes.

En fractionnant les mélanges après la séparation des diterpènes et après isolement des triterpènes dans les fractions distillant de 240 à 290° (11 mm.), dans tous les cas sus-indiqués on obtenait un résidu solide ayant l'aspect de la colophane, dans certains cas, leur couleur rappelait celle des meilleures qualités de colophanes américaines ou françaises, mais dans d'autres, on avait des couleurs bien moins claires.

Des pareils tétraterpènes ont été obtenus lors de la polymérisation du pinène par $AlCl^3$, BF^3, $SbCl^3$, en quantité atteignant jusqu'à 50 0/0, trois fois moins dans la polymérisation par l'acide sulfurique, et encore moins par notre méthode.

Nous avons obtenu de ces polyterpènes fusibles de 75 à 90°, mais la plupart fondaient à 75-80° : leur point de fusion les rapproche donc des préparations de Steinkopf.

Les tétraterpènes sont solubles dans les mêmes solvants que les diterpènes. Ils peuvent très bien remplacer la colophane dans la préparation des vernis, de la cire à cacheter, de l'emplâtre, etc. Leur usage a démontré qu'on peut en obtenir des vernis et des cires de qualité supérieure.

Ils sont stables et ne s'oxydent pas facilement à l'air, même en poudre, contrairement aux indications de Riban, et en accord avec celles de Frankforter et Poppe.

Ces tétraterpènes ne donnent pas de composés cristallisés.

Avec l'acide azotique il se forme des produits nitrés, de composition mal définie. L'étude détaillée de ces tétraterpènes et leur synthèse à partir des diterpènes de structure définie constitue le sujet de nos travaux courants.

LES POLYTERPÈNES SUPÉRIEURS.

Dans l'historique des diterpènes et des polyterpènes, nous avons souligné les recherches de Losanitch (3) et indiqué que cet auteur

(1) *Bull.* (4), t. 16, p. 420.
(2) *Ibid.*
(3) *Ibid.*

en faisant l'électrosynthèse des substances organiques dans le vide a obtenu non seulement des diterpènes, mais encore des polyterpènes sous forme des composés solides. La particularité de cette synthèse consiste dans le fait, qu'ici on remarque deux genres de réactions, la polymérisation et la condensation, qui fournissent des composés semblables aussi bien à partir des terpènes, que d'autres classes de substances organiques: hydrocarbures saturés (isopentane, hexane normal), oléfiniques (éthylène, isoamylène), acétyléniques (acétylène, heptine normal, octine normal), aromatiques (benzène, toluène, cumène, xylène, mésitylène, naphtalène).

Des terpènes on a obtenu non seulement les diterpènes décrits ci-dessus, mais encore différents polyterpènes à poids moléculaire connu et inconnu.

C'est ainsi que du *cymène*, on obtient le *dicymène*, sous forme d'un liquide d'odeur franche, aussi un pentacymène $(C^{10}H^{14})^5$, une résine brune.

Du *pinène* on obtenait le *dipinène* mentionné, l'*heptapinène* sous forme d'une masse jaune, ayant l'aspect de la colophane, fondant à 100°.

D'un terpène aussi stable que le camphène, on a obtenu le *dicamphène* et l'*octocamphène* $(C^{10}H^{15})^8$ fondant à 102°.

Du limonène, outre le *dilimonène* $C^{10}H^{16}=C^{10}H^{16}$, on avait obtenu des produits de condensation solides, comme l'*hexapolymère* $(C^{10}H^{15})^6$ à aspect de colophane fondant à 80°, et un produit de condensation supérieure non fusible $(C^{10}H^{15})^m$ d'une composition moléculaire inconnue.

Enfin, le *menthène* a fourni le *dimenthène* $C^{10}H^{18}=C^{10}H^{18}$ et un produit de condensation supérieure à poids moléculaire inconnu $(C^{10}H^{17})^n$ sous forme d'une masse jaune molle.

Ces synthèses originales de Losanitch ont un caractère provisoire ne permettant pas de juger de façon précise ni les propriétés des polyterpènes synthétiques, ni encore moins de leur structure.

Parmi les propriétés de ces produits de condensation et polymères et qui se forment avec dégagement d'hydrogène on n'a indiqué seulement que les températures d'ébullition et de fusion, la solubilité dans l'éther et l'alcool, et la propriété de s'électriser par frottement.

En ce qui concerne les données relatives à leur structure il n'en existe point, quoique l'auteur soit apparemment incliné à donner aux diterpènes une structure à groupement *tétrolique (?)*, de même que Bischoff-Nastfogel ont attribué une structure au *colophène* de la colophane, c'est-à-dire à l'*abiétinène*.

Les polyterpènes solides sont considérés comme résultant de la condensation des monoterpènes avec dégagement d'hydrogène.

Dans nos recherches sur les polyterpènes, nous n'avons jamais obtenu des polyterpènes supérieurs aux *tétraterpènes*.

Par conséquent, la polymérisation chimique donne des polymères moins compliqués que l'électrosynthèse, puisque dans ce dernier cas on a obtenu des polyterpènes des types penta, hexa, octo, etc.

Il est remarquable que dans les synthèses chimiques, il se forme une plus grande quantité des polyterpènes pairs (tétraterpènes),

que de polyterpènes impairs (triterpènes); ce qui, jusqu'à un certain degré, indique le mécanisme de leur formation.

Dans l'électrosynthèse au contraire la plupart des polymères en général sont des genres impairs. Il serait désirable d'établir d'une façon plus précise quels polymères exactement se forment en quantités prépondérantes. Il ne nous a pas été possible de répéter ces recherches. D'après Losanitch, ces recherches se font *très lentement*.

Conclusions.

En nous basant sur les faits indiqués dans ce mémoire, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. Tous les diterpènes préparés à partir du pinène par des différentes méthodes de polymérisation et, en particulier, les diterpènes « synthétiques » sont pareils à ceux que nous avons préparés synthétiquement à partir du *pinène* et des dérivés de l'*α-terpinéol*. Les différences, insignifiantes par exemple dans la réfraction, dépendent probablement ou de la différente composition quantitative des diterpènes isomères qui y sont contenus, ou d'impuretés difficiles à éviter. Pour la première hypothèses, nous avons le fait, que les diterpènes régénérés des produits de leur traitement, par exemple par le gaz chlorhydrique se distinguent des diterpènes primitifs, sont plus saturés et contiennent moins de doubles liaisons.

2. Les diterpènes obtenus à partir des terpènes monocyciques à deux doubles liaisons et en particulier du *limonène* se rapprochent beaucoup par leurs propriétés physiques des diterpènes obtenus à partir du pinène. Les diterpènes obtenus à partir des autres terpènes monocycliques, p ex. des *phellandrènes* se distinguent des diterpènes des deux premiers sous-groupes, probablement principalement à cause des différences de leurs structures. Le mécanisme de leur formation ne diffère apparemment pas du mécanisme de la condensation des premiers à l'exception de ceux qui contiennent des liaisons conjuguées.

3. Les diterpènes synthétiques se distinguent considérablement des diterpènes naturels bien étudiés. Dans les diterpènes synthétiques, le groupement fondamental des monoterpènes employés pour la polymérisation reste sans changements ou subit uue isomérisation en conservant les noyaux hexagonaux qui y sont contenus. Cela fait que ce groupe des diterpènes peut se représenter comme le produit de la substitution d'une molécule de terpène dans une autre molécule de terpène, de telle façon qu'il n'y ait qu'un point d'attache.

Dans les diterpènes naturels, les noyaux hexagonaux sont soudés entre eux par au moins deux atomes voisins de carbone et c'est pourquoi ils appartiennent aux dérivés hydrogénés du *naphtalène* ou du *phénanthrène*.

4. Le passage des diterpènes synthétiques aux diterpènes naturels est possible, mais seulement dans des réactions spéciales, ce qui sera établi dans un article ultérieur.

Le passage inverse des diterpènes naturels aux diterpènes synthétiques est également possible mais avec ouverture d'un des noyaux.

5. Le passage des diterpènes synthétiques ci-dessus aux acides résineux vrais n'est pas possible. Ces diterpènes fourniront par oxydation d'autres produits et des acides absolument différents des acides résineux, parce que dans leur noyau fondamental il n'y a ni groupement phénanthrénique, ni naphtalénique. Le groupement phénanthrénique peut se former à partir des diterpènes à deux noyaux monocycliques, *derivés des β, γ et autres terpinéols.*

6. Les diterpènes synthétiques contiennent peut-être des liaisons *triméthyléniques* et *cyclobutaniques*, dont l'existence dans le groupe de diterpènes naturels n'est pas prouvé.

Ces diterpènes seront classés dans le groupe de diterpènes *tricycliques* et *polycycliques*, mais il est impossible d'en obtenir des dérivés avec un groupement identique au phénanthrène.

7. Les polyterpènes synthétiques ne sont pareils à la colophane que par leur aspect, c'est pourquoi on ne peut pas leur donner le nom de *résines*, comme le font certains auteurs. Il est temps d'abandonner cette nomenclature vulgaire et de la remplacer par uue plus scientifique.

N° 91. — Sur quelques dérivés de l'indanedione et de la blindone. I. Etude du mécanisme de la condensation de l'indanedione avec les aldéhydes; par MM. Dan RADULESCU et Victor GEORGESCU.

(19.3.1925.)

Désirant obtenir des produits de condensation symétriques du type II, à partir de l'indanedione et des aldéhydes, en vue d'obtenir des spiranes du type S, nous avons rencontré des difficultés imprévues, dues à la manière de réagir de l'indanediol, ce qui nous a obligés d'étudier à fond le mécanisme de ces réactions :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C\underset{\displaystyle C\!-\!C}{\overset{\displaystyle \overset{\displaystyle R}{|}\atop CH}{\diagup\;\diagdown}} C\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \qquad (S)$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle \underset{H}{C}-\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{C}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \qquad (II)$$

Les résultats obtenus ne manquent pas d'un certain intérêt.

Avant la publication de D. Radulescu (1), on ne connaissait de l'indanedione que des dérivés du type I ou « carbindogénides » (2), où R était toujours un aryle ou un aryloïde (furyle, indandionyle, etc.).

L'aldéhyde formique en présence de pyridine, pipéridine, ou mieux encore des alcalis, donne avec l'indanedione le diindanedionyle-méthane, ou méthylène-bis-2.2-indanedione (3).

En essayant de généraliser cette méthode de préparation, nous avons constaté que, selon la nature de l'aldéhyde et celle de l'agent

(1) *Buletinul Soc. Stiinte din Cluj*, t. 1, p. 628-630.
(2) St. v. Kostanecku, *D. ch. G.*, t. 30, p. 1183 et 2138.
(3) Dan Radulescu, *loc. cit.*

de condensation, la réaction a lieu selon l'un des schémas suivants :

R = Alcoyle :

$$R\text{-}CHO + 2\,CH^2\langle{CO \atop CO}\rangle C^6H^4 \quad \text{par KOH}$$

$$\nearrow \; R\text{-}CH(CH\langle{CO \atop CO}\rangle C^6H^4)^2$$

$$\searrow \; C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle C{=}C\langle{C^6H^4 \atop C}\rangle CO \quad (C{=}CH\text{-}R)$$

R = Aryle :

$$R\text{-}CHO + CH^2\langle{CO \atop CO}\rangle C^6H^4 \xrightarrow{\text{KOH}} C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle CH\text{-}CH(OH)\text{-}R$$

$$R\text{-}CHO + CH^2\langle{CO \atop CO}\rangle C^6H^4 \xrightarrow{\text{Pipéridine}} C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle C{=}CH\text{-}R$$

L'explication de cette diversité de la réactivité est la suivante :

Il y a six réactions distinctes qui peuvent avoir lieu simultanément ou successivement :

(A) $$C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle CH^2 + O{=}CH\text{-}R \longrightarrow C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle C{=}CH\text{-}R \qquad (I)$$

(B) $$C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle C{=}CH\text{-}R + C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle CH^2$$

$$\longrightarrow R\text{-}CH(\text{-}CH\langle{CO \atop CO}\rangle C^6H^4)^2 \qquad (II)$$

(C) $$C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle C{=}CH\text{-}R + H^2O \longrightarrow C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle CH\text{-}CH(OH)\text{-}R \qquad (III)$$

(D) $$2\,C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle CH^2 \longrightarrow C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle C{=}C\langle{C^6H^4 \atop CH^2}\rangle CO \qquad (IV)$$

(E) $$C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle C{=}C\langle{C^6H^4 \atop CH^2}\rangle CO + R\text{-}CHO$$

$$\longrightarrow C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle C{=}C\langle{C^6H^4 \atop C}\rangle CO \quad (C{=}HC\text{-}R) \qquad (V)$$

$$(F)\quad C^6H^4\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle{=}CH{-}R \;\rightarrow\; C^6H^4\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle CH{-}CH{-}R$$

$$+\quad \begin{matrix} H^2C\left\langle{}^{CO}_{C}\right\rangle C^6H^4 \\ \| \\ OC\left\langle{}^{C}_{C^6H^4}\right\rangle CO \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} | \\ HC\left\langle{}^{CO}_{C}\right\rangle C^6H^4 \\ \| \\ OC\left\langle{}^{C}_{C^6H^4}\right\rangle CO \end{matrix} \quad (VI)$$

Le résultat final de la réaction entre une aldéhyde et l'indanedione est déterminé par les vitesses respectives des réactions A–F, lesquelles varient énormément avec la nature du radical R.

La vitesse de la réaction D étant, comme l'ont montré Dan Radulescu et Mircea Ionescu (1), très grande, il se forme toujours dans ces réactions des quantités appréciables de biindone (IV) et souvent aussi des produits de condensation de cette dernière avec l'aldéhyde (V) ou avec l'indogénide (VI).

Une grande vitesse de la réaction A (Formation d'un indogénide) conditionne donc nécessairement la réaction B. Lorsque cette vitesse est négligeable par rapport à celle de la réaction D, les réactions du type B, C, F n'ont plus lieu : les réactions D et F ont lieu presque exclusivement.

La preuve expérimentale que les dérivés symétriques du type (II) se forment suivant la réaction B et ont pour étape intermédiaire les indogénides (I) a été apportée par M. Mircea Ionescu (2), et MM. Ionescu et St. Secareanu (3) dans des études détaillées qui ne laissent plus aucun doute possible sur la question. Le procès d'addition :

$$\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}R + H{-}CH\!\!<\!\!\begin{matrix}CO-\\CO-\end{matrix} \;=\; \begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\!\!>CH{-}CH{-}R{-}CH{-}CH\!\!<\!\!\begin{matrix}CO-\\CO-\end{matrix}$$

est un phénomène tout à fait général et le mécanisme de formation de ces bis-dérivés doit être considéré comme définitivement établi.

Dans ces réactions le rôle joué par la nature et le degré de saturation coordinative de R est prépondérant.

La double liaison des indogénides (I) peut additionner de la même façon et par le même mécanisme une molécule d'eau selon la réaction C pour donner un carbinol (III). Lorsque R est un aryle, la vitesse de cette réaction est tellement grande, surtout en présence des alcalis, que les carbinols (III) sont les seuls produits insolubles de la réaction.

Chacun des types correspondant aux diverses réactions A-F a été obtenu et isolé par nous.

Nous avons pu, en outre, isoler des produits de condensation

(1) Dan Radulescu et Mircea Ionescu, *Buletinul Soc. Stiinte din Cluj*, 1923, t. 1, p. 565-575 et 621-627.

(2) Sous presse. Paraîtra dans le prochain numéro du *Buletinul Soc. Stiinte din Cluj*.

(3) Idem. *Thèse de Doctorat* de M. Secareanu.

avancée, du type de l'ortho-trans-fluoracène–dione (1) (VII) selon le schéma :

```
       CO           C6H4                             CO          C6H4
      /            /                                /           /
C6H4<    >C=C<      >C=O      ──→         C6H4<    >C=C<       >C=O
      \            \                                \           \
       CO           C                                C           C
                   //                                 \\        //
           H2C—CH                                       C — C        (VII)
               |                                        |
              CH3                                      CH3
```

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — *Les produits de condensation de l'indanedione et de l'aldéhyde benzoïque.*

La synthèse de la benzylidène-indanedione (form. I, R = C^6H^5) selon la recette de Wislicenus (2) est une réaction peu nette qui donne des rendements très mauvais (10-20 0/0) en indogénide.

Il se forme simultanément, à côté de ce produit le carbinol (III), la benzylidène-biindone (V) et la truxène-quinone (VI) :

```
        CO          C6H4
       /           /
C6H4<     >C=C<       >CO
       \           \
        C           C
         \\        //
           C — C                (VI)
          /     \
        CO ——— C6H4
```

Recette de Wislicenus (loc. cit.). — On chauffe au bain de paraffine, à 110-120°, des quantités équimoléculaires d'indanedione et de benzaldéhyde, jusqu'à ce que la masse soit bien fondue et homogène. On ajoute 2 parties de nitrobenzène chaud à la masse encore liquide.

La solution brune laisse déposer par refroidissement un mélange de cristaux acciculaire verdâtres. On les essore à la trompe, on reprend la masse par 20 p. d'alcool à l'ébullition, on filtre à chaud et l'on sépare la partie insoluble (fraction A) de la solution alcoolique, qui, par refroidissement, laisse déposer une masse cristalline olive non homogène (fraction B).

Le mélange B se sépare par cristallisation fractionnée de l'alcool en deux produits : l'un en aiguilles jaunes fondant à 151-152°, qui est la benzylidène-indanedione de Wislicenus *(loc. cit.)*.

Analyse — Subst. 0gr,1190; CO^2, 0gr,3573; H^2O, 0gr,0480; C 0/0, 81.88; H 0/0, 4.48. — Calculé pour $C^{16}H^{10}O^2$: C 0/0, 82.05; H 0/0, 4.28. Rendement 10-20 0/0.

La deuxième fraction est formée par un produit blanc un peu grisâtre, fondant à 157-158°, qui est le carbinol (III), ou phénylindanedionyle-méthanol (voir plus loin), Rendement 45–50 0/0.

Analyse. — Subst. : 0gr,1008; CO^2, 0gr,2820; H^2O, 0,0426; C 0/0, 76.29; H 0/0, 4.69. — Calculé pour $C^{16}H^{12}O^3$: C 0/0, 76.19; H 0/0, 4.76.

(1) Voir Dan RADULESCU et Mircea IONESCU, *Buletinul Soc. Stiinte din Cluj*, 1923, t. 1, p. 621-627.

(2) WISLICENUS et KÖTZLE, *Lieb. Ann.*, 1889, t. **252**, p. 76–78 et WISLICENUS et REITZENSTEIN, *ibid.*, 1893, t. **277**, p. 370.

La partie insoluble dans l'alcool bouillant (fraction A) se sépare, à l'aide de l'acide acétique glacial bouillant (35-40 parties), en benzylidène-biindone (V) fondant à 235°.

Analyse. — I. Subst. : 0gr,1006; CO^2, 0gr,3078; H^2O, 0gr,0298; II. Subst. : 0gr,1013; CO^2, 0gr,3102; H^2O, 0,0316; I. C 0/0, 83.44; II 0/0, 3.29; II. C 0/0, 83.51; H 0/0, 3.46. — Calculé pour $C^{25}H^{14}$: C 0/0, 82.87; H 0/0, 3.8.

et en truxène-quinone (VI), insoluble dans tous les dissolvants et fondant au-dessus de 300°.

Comme on voit la réaction mène à un mélange qu'on ne peut purifier que très difficilement.

Pour obtenir la benzylidène-indanedione à l'état de pureté et avec de bons rendements on doit employer la méthode de synthèse très simple de M. Ionescu :

Dans un matras de 2-300 cc. on dissout 2/100 mol. d'indanedione et 2/100 mol. de benzaldéhyde en 40 cc. d'acide acétique glacial. On refroidit à 0° et on y ajoute goutte à goutte, en agitant bien et en évitant toute élévation de température, 80 cc. d'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$).

On verse sur la glace, on filtre, on lave jusqu'à réaction neutre et on recristallise dans l'alcool. Feuillets jaunes fondant à 153°. Rendement 70-75 0/0. Durée de l'opération : 1 heure.

Phényl-indandionyle-méthanol (III).

Cette substance s'obtient toujours en quantité plus ou moins notable dans les synthèses, à côté de l'indogénide (1). On l'obtient avec un rendement presque quantitatif en condensant l'aldéhyde benzoïque et l'indanedione en solution alcaline :

Des quantités équimoléculaires (2/100 mol.) de benzaldéhyde et d'indanedione pure sont dissoutes (ou suspendues) dans 20 cc. alcool (30-40 0/0). On y ajoute 2/100 mol. KOH (50 0/0), on bouche bien et on laisse réagir pendant 3 heures, en agitant de temps en temps.

Après 1 heure ou 2, tout se prend en une masse de cristaux d'un rouge intense. On filtre à la trompe, on lave à l'alcool absolu, on dissout dans 300 cc. d'eau et on précipite avec un acide dilué.

Le précipité jaunâtre est lavé à l'eau et recristallisé dans l'acide acétique ou de l'alcool, en évitant toute élévation de température. Aig. blanches, fondant à 158°.

Analyse. — Subst. : 0gr,1434; CO^2, 0gr,4000; H^2O, 0,0588; C 0/0, 76.09; H 0/0, 4.59. — Calculé pour $C^{16}H^{12}O^3$: C 0/0, 76.19; H 0/0, 4.76.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le nitrobenzène. — I. Solvant 21,65; subst. : 0gr,1374, 0gr,2050. — II. Solvant 17,92; subst. : 0gr,1876, 0gr,2675.

Poids moléculaire trouvé 222,1 273,9; moyenne 248, calculé pour $C^{16}H^{12}O^3$, 252.

Bouilli quelque temps dans le benzène, toluène, etc., le carbinol perd peu à peu de l'eau et devient jaune, en donnant l'indogénide (I), comme le montre l'analyse d'une substance ainsi traitée :

Analyse. — Subst. : 0gr,1054; CO^2, 0,3013; H^2O, 0,0405; C 0/0, 77.96; H 0/0, 4.21. — Calculé pour le carbinol pur C 0/0, 76.19; H 0/0 4.76.

Traité par l'acide sulfurique concentré le carbinol donne quantitativement de la benzylidène-indanedione (1) :

5 gr. de carbinol sont dissous dans 30 gr. d'acide acétique glacial et traités à 0° par 50 cc. d'acide sulfurique concentré, qu'on ajoute goutte à goutte. On jette sur la glace et on recristallise de l'alcool. Aig. jaunes F. 150°. Preuve du mélange avec l'indogénide : F. 152-153°.

Analyse. — Subst. : $0^{gr},1020$; CO^2, 0,3054; H^2O, $0^{gr},0410$; C 0/0, 81.65; H 0/0, 4,46. — Calculé pour $C^{16}H^{10}O^2$; C 0/0, 82.05; H 0/0, 4.28.

Le même carbinol s'obtient à l'état de sel de potassium, en traitant l'indogénide par un équivalent de potasse alcoolique (alcool absolu).

Les cristaux rouges analysés donnent :

Analyse. — I. Subst. : 0,1180; SO^4K^2, 0,0362; K 0/0, 13.72. — II. Subst. : $0^{gr},1138$; SO^4K^2, $0^{gr},0350$; K 0/0, 13.34. — Calculé pour $C^{16}H^{11}O^3K$, K 0/0. 13.47.

Phényluréthane du phényl-indanedionyle-méthanol.

Le carbinol dissous dans le moins possible de benzène anhydre (distillé sur du sodium) et traité par un peu plus de 1 mol. 1/2 d'isocyanate de phényle en sol. benzénique, dans un ballon bien bouché, laissé 24 heures, donne un phényluréthane. Les cristaux gris recristallisés une ou deux fois de l'alcool méthylique fondent à 154-155°.

Analyse. — I. Subst. : $0^{gr},1186$; N^2, $5^{cc},3$ à 21° et 738 mm. — II. Subst. : $0^{gr},1126$; CO^2, 0,3107; H^2O, 0,0454; C 0/0, 75.25; H 0/0, 4.47; N 0/0, 3.91. — Calculé pour $C^{23}H^{17}O^4N$: C 0/0, 74.39; H 0/0, 4.58; N 0/0, 3.77.

La substance est soluble dans les alcalis avec une couleur jaune, ce qui démontre que l'énol de l'indanedione est libre et que l'uréthane s'est formé au carbinol.

Métanitrobenzylidène-indanedione.

Tandis que le carbinol (III) correspondant à la benzylidène-indanedione est très stable, les carbinols correspondant aux nitro-, oxy-, alcoxy et aminobenzylidène-indanediones sont très instables. On peut obtenir les sels correspondants du type :

```
       CO
      /
C⁶H⁴<    >C—C—C₆H₄
      \     |      \
       C    OH      NO²
       |
       OK
```

qui sont tous fortement colorés, cristallins et insolubles dans l'alcool absolu et solubles dans l'eau.

Mais le carbinol, aussitôt mis en liberté, perd une molécule d'eau et passe aux indogénides respectifs. Nous reviendrons, d'ailleurs plus tard sur cette réaction. Pour le moment, il suffit d'un seul exemple :

3 gr. indanedione et $3^{gr},2$ *m*-nitrobenzaldéhyde sont dissous dans 30 cc. alcool dilué (30-40 0/0) et traités par 2/100 mol. KOH à 50 0/0. On bouche bien et on laisse réagir pendant 4 heures, en agitant souvent. Il dépose une masse cristalline rouge qui, après filtration et lavage à l'alcool absolu, est dissoute dans l'eau. La solution rouge est précipitée par l'acide chlorhydrique dilué. Le précipité, lavé à l'eau et à l'alcool, est recristallisé de l'acide acé-

tique glacial, qui le laisse à l'état de fin feutrage d'aiguilles jaunes fondant à 246°.

(Epreuve du mélange avec l'indogénide préparé par Dan Radulescu et M. Ionescu (1), 246°).

Analyse. — Subst., 0gr,1495; N^2, 7cc,5 à 20° et sous 724 mm.; N 0/0, 5,39. — Calculé pour $C^{16}H^9O^4N$, N 0/0, 5,01.

Tous les autres indogénides réagissent d'une manière analogue.

Méthylène-bis-indanedione.

$$CH^2(CH\begin{matrix}\diagup CO \\ \diagdown CO\end{matrix}\!\!>C^6H^4)^2$$

Dans un ballon on suspend 2/100 mol. d'indanedione dans 3 fois la quantité théorique d'aldéhyde formique à 20 0/0 et on ajoute un peu plus de 2/100 mol. de KOH à 50 0/0. La réaction s'effectue avec dégagement de chaleur et tout se prend en une masse de cristaux couleur de brique. Après 2-3 heures on essore à la trompe, on lave 3 ou 4 fois avec 20-25 cc. d'eau. Le sel dipotassique ainsi obtenu est presque pur et le rendement presque quantitatif. Pour obtenir une substance d'une pureté analytique, il faut dissoudre le sel dans le moins possible d'eau distillée et ajouter à la solution claire un excès d'hydrate de potassium. Le sel, insoluble en excès d'hydrate, précipite à l'état de poudre microcristalline d'un jaune d'or, qui est alors filtrée et redissoute dans 500 cc. d'eau. La solution jaune (lorsque la substance est impure les solutions sont rouges) est précipitée par un excès d'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité, lavé à l'eau, essoré et séché, est recristallisé dans l'acide acétique glacial, qui le laisse sous la forme de fines aiguilles blanches, fondant à 201-202°.

Analyse. — Subst., 0gr,1352; CO^2, 0gr,3712; H^2O, 0gr,0482; C 0/0, 74,87; H 0/0, 3,96. — Calculé pour $C^{19}H^{12}O^4$: C 0/0, 75,00; H 0/0, 4,00.

La méthylène-bis-indanedione est une substance incolore, qui, à l'air et à la lumière, se colore peu à peu en rose. Les solutions alcalines sont jaunes. Un excès d'alcali en précipite le sel à l'état cristallin.

Le sel disodique anhydre se prépare comme il suit : 1/10 mol. méthylène-bis-indanedione est traité par 2/10 mol. d'alcoolate alcalin (10 0/0) et chauffée quelques minutes au bain-marie. Le tout se prend en une masse de cristaux couleur de brique. On filtre à la trompe, on lave à l'alcool absolu et on dessèche dans le vide, à 100°.

Analyses — I. Subst., 0gr,1454; Na^2SO^4, 0gr,0604; Na 0/0, 13,06. — II. Subst., 0gr,1266; Na^2SO^4, 0gr,0518; Na 0/0, 13,19. — Calculé pour $C^{19}H^{10}O^4Na^2$, Na 0/0, 13,22.

La solution aqueuse du sel de sodium ou de potassium donne avec les sels des métaux lourds des précipités insolubles dans l'eau. Le sel de baryum ainsi obtenu à la formule $C^{19}H^{10}O^4Ba$. Il est de couleur jaune orangé.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1084; $BaSO^4$, 0gr,0584; Ba 0/0, 31,64. — II. Subst., 0gr,1541; $BaSO^4$, 0gr,0828; Ba 0/0, 31,58. — Calculé pour $C^{19}H^{10}O^4Ba$: 31,20.

(1) *Bull. et S. St. Cluj.*, 1924, t. **2**, p. 175.

Le sel de cuivre est jaune d'ocre.

Analyse. — I Subst., 0gr,2272; CuO, 0gr,0501; Cu 0/0, 17,60. — II. Subst., 0gr,1854; CuO, 0gr,0416; Cu 0/0 17,90 — Calculé pour $C^{19}H^{10}O^4Cu$: Cu 0/0, 17,39.

Action de la phénylhydrazine, de l'hydrazine et de l'hydroxylamine.

Les indanediones substituées ne réagissent pas normalement avec l'hydrazine et la phénylhydrazine.

Les indanediones disubstituées du type :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C \left\langle \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \right.$$

ne réagissent pas du tout avec la phénylhydrazine.

Les indanediones monosubstituées du type :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle CH{-}R$$

réagissent en donnant, non des hydrazones, mais des *hydrazines colorées et réductrices* du type (IX) :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ C \\ | \\ NH{-}NH{-}C^6H^5 \end{matrix} \right\rangle C{-}CH^2{-}C \left\langle \begin{matrix} CO \\ \| C \\ | \\ NH{-}NH{-}C^6H^5 \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 \qquad \text{(IX)}$$

Ces propriétés anormales des indanediones feront l'objet d'une note spéciale.

A une mol. de méthylène-bisindanedione on ajoute un peu plus de 2 mol. de phénylhydrazine, dissoutes dans 10 parties d'alcool méthylique et on chauffe pendant 15 minutes au bain-marie, dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux.

La solution laisse déposer un produit jaune cristallin, qu'on filtre, on lave bien et on recristallise dans 20 parties d'acide acétique. Aiguilles cristallines fondant à 215-216°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1529; N^2, 16cc, à 18° et 718 mm.; N 0/0, 11,35. — II. Subst., 0gr,1330; N^2, 13cc,8 à 15° et 719 mm.; N 0/0, 11,38. — III. Subst., 0gr,1032; CO^2, 0gr,2900; H^2O, 0gr,0500; C 0/0, 76,62; H 0/0, 5,27. — Calculé pour $C^{31}H^{24}O^2N^4$, C 0/0, 76,85; H 0/0, 4,86; N 0/0 11,57.

On obtient le même produit, quel que soit le temps de chauffe et l'excès de phénylhydrazine.

La substance réduit la liqueur de Fehling et les sels d'argent.

L'hydrate d'hydrazine, en solution alcoolique, mène au sel d'hydrazonium (X). Aiguilles jaunes fondant à 181-182°.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ C \\ | \\ O(N^2H^5) \end{matrix} \right\rangle C{-}CH^2{-}C \left\langle \begin{matrix} CO \\ \| C \\ | \\ O(N^2H^5) \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 \qquad \text{(X)}$$

Analyse. — I. Subst., 0gr,1157; N^2, 14cc,7 à 16° et 730 mm.; N 0/0, 14,16. — II. Subst., 0gr,1060; CO^2, 0gr,2388; H^2O, 0gr,0465; C 0/0, 61,44; H 0/0 4,67. — Calculé pour $C^{19}H^{18}O^4N^4$: C 0/0 62,29; H 0/0. 4,92; N 0/0, 15,38.

Malgré les données analytiques pas trop satisfaisantes, cette substance est réellement un sel d'hydrazonium, comme ses réactions le prouvent. La substance est soluble dans l'eau, elle conduit l'électricité ; la solution jaune laisse précipiter la tétracétone inaltérée et, dans l'eau-mère, aussi bien que dans la solution aqueuse du sel, on peut mettre en évidence l'hydrazine, aussi bien par ses propriétés réductrices, que par la formation de benzalazine.

L'hydroxylamine mène à un mélange de tri- et de tétroxime insoluble dans tous les dissolvants organiques, fondant à 235° et se décomposant avec explosion à une température un peu plus haute.

Ethylidène-bisindanedione (form. I, R=CH^3).

L'aldéhyde éthylique réagit beaucoup plus lentement avec l'indanedione et avec un très mauvais rendement. La vitesse de réaction étant très petite, le principal produit de la condensation est la biindone et ses produits de condensation avancée.

On dissout dans un flacon bouché à l'émeri 3/4 mol. d'aldéhyde éthylique et 1 mol. d'indanedione dans 20 parties de pyridine. On bouche bien et on laisse reposer pendant 24 heures. On distille dans le vide la plus grande partie de la pyridine, le liquide restant est dilué par l'eau et le précipité gluant, brun rouge, recristallisé cinq à six fois, de l'acide acétique glacial. Rendement 15-20 0/0.

La substance se présente sous la forme d'une poudre microcristalline d'un blanc mat, un peu rosé, qui fond à 226-227°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1110; CO^2, 0^{gr},3046; H^2O, 0^{gr},0446; C 0/0, 74,84; H 0/0, 4,46. — Calculé pour $C^{20}H^{14}O^4$: C 0/0, 75,47 ; H 0/0, 4,40.

La substance bouillie avec un grand excès d'acétate d'hydroxylamine en alcool méthylique, laisse déposer une tétroxime jaunâtre, cristallin, insoluble dans tous les dissolvants organiques et fondant à 243-245°. Chauffé un peu plus haut, le produit se décompose avec violence, ce qui rend l'analyse assez difficile.

Analyses. — I. Subst., 0^{gr},1290; N^2, 16^{cc},5 à 14° et 719 mm.; N 0/0, 14,05. II. Subst., 0^{gr},1000; CO^2, 0^{gr},2349, HO, 0^{gr},0485; C 0/0, 64,07; H 0/0, 5,37. — Calculé pour $C^{20}H^{16}O^4N^4$: C 0/0, 63,51 ; H 0/0, 4,76; N 0/0, 14,81.

Acétonylidène-bisindanedione (XI) :

$$(CH^3)^2C\left(-CH\begin{matrix} CO \\ \\ CO \end{matrix}>C^6H^4\right)^2 \qquad (XI)$$

De toutes les cétones, seule l'acétone se condense avec l'indanedione.

Avec celle-ci encore, la réaction est tellement lente, que le principal produit de la réaction est la biindone.

3 gr. d'indanedione et 1^{gr},5 acétone dissous en 30 cc. d'alcool à 25° sont traités par 2 cc. KOH à 50 0/0.

Après 5 heures, la solution rouge devient vert olive.

On dilue à 500 cc. on précipite avec un acide et on extrait le produit lavé et desséché par le benzène bouillant.

Par précipitation fractionnée de la solution benzénique à l'aide

de l'éther de pétrole, on sépare la plus grande partie de la biindone. Les dernières portions sont recristallisées plusieurs fois d'un mélange de benzène-benzine (1/1). On obtient ainsi 0gr,15 d'une poudre cristalline d'un blanc jaunâtre fondant à 118-119°.

Analyse. — Subst., 0gr,1472; CO^2, 0gr,4106; H^2O, 0gr,0658; C 0/0, 76,07; H 0/0 4,96. — Calculé pour $C^{18}H^{10}O^4$: C 0/0 75,90; H 0/0, 4,82.

Malgré les données analytiques assez bonnes, la constitution reste douteuse, car la substance se dissout dans les alcalis aqueux avec une couleur *verte*.

N° 92. — Sur les solutions des résinates de plomb (1re note); par Ch. COFFIGNIER.

(16.6.1925.)

Dans un précédent mémoire, des indications ont été fournies, relativement à la préparation des résinates fondus et à leur solubilité dans les principaux solvants utilisés dans l'industrie des vernis (1).

En raison de certaines remarques purement qualitatives, il nous a paru intéressant de voir comment les solutions de ces résinates se comportaient avec le temps et, pour cela, nous avons choisi le résinate de plomb. Nous avons préparé par fusion une série de résinates de moins en moins acides, en faisant varier les proportions de litharge de 5 à 25 0/0 par rapport au poids de la colophane mise en œuvre. La colophane employée avait les caractéristiques ci-dessous :

Indice d'acidité, 171,1 ; cendres, 0,07 0/0.

I. — Résinate de plomb a 5 0/0.

Résinate très acide :

Indice d'acidité apparent, 154; cendres, 5,10 0/0.

Nous avons préparé des solutions à 10, 15, 20 et 25 0/0, en pesant des poids exacts de résinate et de solvant, en chauffant très légèrement avec la veilleuse d'un Bunsen. Après dissolution et refroidissement, la capsule était reportée sur la balance et on ajoutait à la pipette la quantité nécessaire de solvant pour ramener exactement à la concentration primitive.

Immédiatement après préparation, la solution était filtrée pour déterminer l'insoluble et l'on mesurait sa viscosité, dans les vapeurs d'éther, d'acétone et de benzène, ce qui permettait de calculer les viscosités absolues à 35, 55 et 78°.

Les solutions étaient ensuite conservées dans des flacons bien bouchés et, tous les sept jours, elles étaient filtrées, quand il y avait lieu. On mesurait à nouveau la viscosité de la solution filtrée, pesait l'insoluble et déterminait le pourcentage des cendres de cet insoluble. Cette dernière détermination donnait une indication sur l'acidité du résinate précipité, par rapport au résinate mis en solution.

(1) P. Nicolardot et Ch. Coffignier. Sur les résinates métalliques fondus. *Bull. Soc. chim.* (4), 1920, t. 27, p. 166.

Solutions dans le benzène.

1° *Solution à 10 0/0.* Solution jaune d'or clair et complète (insoluble 0,04 0/0). Les mesures de la viscosité ont toujours donné le même chiffre, jusqu'au 63e jour. Il ne se fait pas de dépôt;

2° *Solution à 15 0/0.* Insoluble 0,04 0/0. Mêmes observations;

3° *Solution à 20 0/0.* Insoluble 0,05 0/0. Mêmes observations;

4° *Solution à 25 0/0.* Insoluble 0,04 0/0. Mêmes observations.

Toutefois, la solution à 25 0/0, conservée plus longtemps, a commencé à déposer au bout du 70e jour. Après 95 jours le poids du résinate séparé de la solution représentait 1,29 0/0 du poids du résinate mis en solution.

Solutions dans l'essence de térébenthine.

1° *Solution à 10 0/0.* Solution jaune d'or pâle (insoluble 0,20 0/0). Jusqu'au 28e jour la solution ne change pas d'aspect et la viscosité ne varie pas. Ensuite, la viscosité baisse légèrement, par suite de dépôts :

	Poids du dépôt gr	Pourcentage des cendres 0/0
Après 35 jours........	0,402	11,44
— 42 —	0,032	9,37
— 63 —	0,040	7,50

au total 4,74 0/0 du résinate se sont séparés de la solution;

2° *Solution à 15 0/0.* Solution jaune d'or clair (insoluble 0,15 0/0). La viscosité augmente légèrement avec le temps (de 0,0255 à 0,0346), on ne constate qu'un seul dépôt, au bout de 42 jours : poids du précipité 0gr,159; pourcentage des cendres 10,06 0/0.

En 63 jours, il a déposé 1,06 0/0 du résinate;

3° *Solution à 20 0/0.* Solution jaune d'or (insoluble 0,09 0/0). La viscosité augmente avec le temps. Elle passe de 0,0314 à 0,0462. Un seul dépôt après 21 jours : poids du précipité, 0gr,086; pourcentage des cendres, 8,13 0/0.

En 63 jours il ne s'est déposé que 0,43 0/0 du résinate;

4° *Solution à 25 0/0.* Solution jaune d'or foncé (insoluble 0,18 0/0. Aucun dépôt, mais augmentation nette de la viscosité, qui, de 0.0374 au début devient 0,0561 après 63 jours.

Solutions dans le white-spirit (D = 0,780).

1° *Solution à 10 0/0.* Solution jaune d'or très clair (insoluble 0,65 0/0). La viscosité ne change pas. Dépôts réguliers.

	Poids du dépot gr	Pourcentage des cendres 0/0
1er insoluble..........	0,065	
Après 7 jours........	0,810	10,00
— 14 —	1,031	9,89
— 21 —	0,837	9,55
— 28 —	0,373	6,70
— 35 —	0,206	5,34
— 42 —	0,136	14,70
— 49 —	0,143	5,59
— 56 —	0,093	7,52
— 63 —	0,056	5,35

En 63 jours, la solution a donc perdu 37,50 0/0 du résinate mis en solution, mais il s'est précipité des résinates moins acides. Le calcul des cendres montre que le résinate qui reste en solution n'est plus qu'un résinate très acide (1,70 0/0). La solution est jaune paille très clair;

2° *Solution à 15 0/0.* Solution jaune d'or clair (insoluble 0,27 0/0). Pas de changement dans la viscosité. Dépôts réguliers :

	Poids du dépôt	Pourcentage des cendres
	gr	0/0
1er insoluble...........	0,011	
Après 7 jours........	0,128	13,28
— 14 —	0,099	14,14
— 21 —	0,079	16,45
— 28 —	0,136	12,50
— 35 —	0,144	9,02
— 42 —	0,156	18,58
— 49 —	0,246	8,13
— 56 —	0,191	6,66
— 63 —	0,030	7,68

Au total, 8,33 0/0 de résinates précipités, tous moins acides que le résinate primitif. Le résinate qui reste en solution est plus acide (4,12 0/0);

3° *Solution à 20 0/0.* Solution jaune d'or clair (insoluble 0,20 0/0). La viscosité ne change pas. Dépôts réguliers :

	Poids du dépôt	Pourcentage des cendres
	gr	0/0
1er insoluble...........	0,040	
Après 7 jours........	0,036	26,10
— 14	0,100	12,00
— 21 —	0,028	21,42
— 28 —	Trouble	»
— 35 —	0,056	10,71
— 42 —	0,103	16,50
— 49 —	0,064	10,93
— 56 —	Trouble	»
— 63 —	0,026	11,53

Il ne s'est déposé que 2,26 0/0 du résinate en solution, mais tous les résinates déposés sont beaucoup moins acides, le premier dépôt correspond même au résinate neutre. Le résinate qui reste en solution est à 4,78 0/0;

4° *Solution à 25 0/0.* Solution jaune d'or (insoluble 0,10 0/0). La viscosité ne change pas et on ne constate aucun dépôt.

Dans l'espace de temps où les solutions ont été suivies, on remarque que les solutions dans le benzène se présentent comme des solutions stables.

Les solutions dans l'essence de térébenthine se comportent déjà différemment : la solution à 10 0/0 laisse déposer 4,74 0/0 du résinate et se comporte comme une solution vraie. La solution à 15 0/0 laisse déposer 1,06 0/0, mais accuse un léger gonflement du gra-

nule, montré par l'augmentation de la viscosité. La solution à 20 0/0 ne laisse déposer que 0,46 0/0, mais le gonflement du granule est plus net. Quand à la solution à 25 0/0 elle se conserve intacte, avec une augmentation nette de la viscosité.

En résumé, dans l'essence de térébenthine, les solutions concentrées sont stables, mais avec tendance à prendre la forme colloïdale.

Dans le white-spirit le phénomène de dédoublement est analogue mais bien plus marqué.

Les solutions ne changent pas de viscosité, mais, dans les solutions étendues, il se produit une décomposition du résinate, analogue à un phénomène d'hydrolyse : des résinates moins acides se précipitent et il reste en solution un résinate de plus en plus acide. Les résinates qui se précipitent sont d'autant moins acides que la solution est plus concentrée, mais la séparation est d'autant moins importante que la solution est plus concentrée. La solution à 25 0/0 est une solution stable. Dans les solutions où il se produit des dépôts, la réaction générale qui se passe peut être écrite ainsi :

$$2[(RCO^2)^2Pb\,m\,RCO^2H] \rightarrow$$
$$(RCO^2)^2Pb(m-n)RCO^2H + (RCO^2)^2Pb(m+n)RCO^2H$$

La première partie du second membre représentant le résinate précipité et la seconde partie le résinate restant eu solution. Quand n augmente, l'acidité du résinate précipité diminue ; si $m = n$ le résinate précipité est un résinate neutre : tel est le cas pour le résinate recueilli au premier dépôt de la solution à 20 0/0.

La décomposition paraît se prolonger pendant fort longtemps puisque, au bout de 125 jours, l'importance de la partie précipitée, pour la solution à 10 0/0 atteignait 43,86 0/0. On constate, au bout d'un certain temps, que le résinate précipité est plus acide que le résinate mis en solution, mais le sens de la réaction reste toujours le même. Au bout de 94 jours les cendres du précipité donnent bien 4,46 0/0, mais le résinate en solution n'est plus qu'à 1,76 0/0.

II. — Résinate de plomb a 10 0/0.

Caractéristiques :

Indice d'acidité apparent, 120,5 ; cendres, 9,85 0/0.

Solutions dans le benzène.

1° *Solution à 10 0/0.* Solution jaune d'or foncé rougeâtre (insoluble 0,11 0/0). La viscosité reste constante, sauf une légère diminution après séparation des dépôts ci-dessous :

	Poids du dépôt	Pourcentage des cendres
	gr	
1er dépôt	0,011	
Après 7 jours	0,987	26,5[illegible] 0/0
— 14 —	0,665	24,3[illegible]

Après le 14e jour la solution ne change plus. Il s'est déposé 16,63 0/0 d'un résinate pratiquement neutre :

2° *Solution à 15 0/0.* Solution rougeâtre (insoluble 0,17 0/0). La viscosité ne change pas; il y a, naturellement, une légère diminution après chaque dépôt.

	Poids du dépôt	Pourcentage des cendres
	gr	
1er insoluble...........	0,026	0/0
Après 7 jours........	0,976	23,36
— 14 —	0,429	25,61
— 21 —	0,085	21,30
— 28 —	Trouble	»
— 35 —	0,096	16,56
— 42 —	Néant	»

Jusqu'au 63e jour il ne se produit plus de précipité. Les résinates déposés représentent 10,74 0/0; ce sont souvent des résinates neutres;

3° *Solution à 20 0/0.* Solution rougeâtre foncée (insoluble 0,22 0/0). La viscosité diminue au fur et à mesure des dépôts. A partir du 35e jour la viscosité augmente légèrement, ce qui est dû à une évaporation très marquée de la solution, dont la densité est passée, malgré les dépôts constatés, de 0,909 à 35° à 0,918. Au bout de 63 jours, cette densité était montée à 0,946. Cette circonstance explique les anomalies constatées dans le cas de la solution à 20 0/0.

	Poids du dépôt	Pourcentage des cendres
	gr	
1er insoluble..........	0,044	0/0
Après 7 jours......	0,592	24,49
— 14 —	1,522	21,18
— 21 —	0,650	22,46
— 28 —	Pas de dépôt	»
— 35 —	0,106	19,90

Il s'est déposé 14,57 d'un résinate presque toujours à peu près neutre;

4° *Solution à 25 0/0.* Solution rougeâtre très foncée (insoluble 0,14 0/0). Pas de changement dans la viscosité.

Dépôts constatés :

	Poids du dépôt	Pourcentage des cendres
	gr	
1er insoluble.........	0,035	0/0
Après 7 jours......	0,846	25,17
— 14 —	0,318	22,00
— 21 —	0,202	23,26
— 28 —	0,177	23,10
— 35 —	Pas de dépôt	»
— 42 —	0.032	21,87
— 49 —	0,090	14,40

Jusqu'au 63e jour il ne se produit plus de dépôt. Les premiers précipités sont constitués par des résinates neutres; le dernier donne un résinate plus acide. Il s'est précipité 10,80 0/0 de résinates divers.

Solutions dans l'essence de térébenthine.

1° *Solution à 10 0/0.* Solution jaune d'or très clair (insoluble 0,10 0/0).

La solution se conserve parfaitement, avec une légère augmentation de la viscosité (0,0218 à 0,0315 à 35°) ;

2° *Solution à 15 0/0.* Solution jaune d'or clair (insoluble 0,38 0/0). Mêmes observations que ci-dessus, avec une augmentation de la viscosité à peu près semblable (0,0276 à 0,0319 à 35°).;

3° *Solution à 20 0/0.* Solution jaune d'or (insoluble 0.51 0/0). Solution se conservant parfaitement, la viscosité a plus augmenté que dans les cas précédents (0,0358 à 0,0659 à 35°);

4° *Solution à 25 0/0.* Solution jaune d'or foncé (insoluble 0,62 0/0). On ne constate pas de dépôt, mais le granule gonfle d'une façon très marquée. La viscosité passe de 0,0529 à 0,1324 à 35°.

Solutions dans le white-spirit.

1° *Solution à 10 0/0.* Solution jaune clair (insoluble 0,20 0/0). Les légers changements constatés dans la viscosité correspondent à des diminutions de la concentration par suite de dépôts.

	Poids du dépôt gr	Pourcentage des cendres 0/0
1er insoluble..........	0,020	
Après 7 jours........	2,364	11,46
— 14 —	0,282	10,25
— 21 —	0,496	11,49
— 28 —	0,238	8,82
— 35 —	0,158	9,49
— 42 —	0,075	8,00
— 49 —	0,062	8,06
— 56 —	0,035	11,42
— 63 —	0,099	13,19

Les résinates qui se précipitent sont de formules différentes, comme dans le cas du résinate à 5 0/0. A partir du 28e jour le résinate qui se précipite est plus acide que celui mis en solution; mais, en raison de l'importance des dépôts et leur nature, le sens de la réaction est bien toujours le même, puisque le résinate en solution à cette date n'est plus qu'un résinate à 3,52 0/0. Au bout du 63e jour, il s'est déposé 58,29 0/0 de résinates divers et il reste en solution un résinate à 2,88 0/0;

2° *Solution à 15 0/0.* Solution jaune d'or clair (insoluble 0,13 0/0). Mêmes constatations pour la viscosité :

	Poids du dépôt gr	Pourcentage des cendres 0/0
1er insoluble..........	0,019	
Après 7 jours........	2,893	12,89
— 14 —	2,983	11,73
— 21 —	1,418	10,71
— 28 —	0,436	9,17
— 35 —	0,199	9,54
— 42 —	0,156	5,76
— 49 —	0,051	9,80
— 56 —	0,062	8,06
— 63 —	0,047	10,63

Les divers résinates précipités se comportent sensiblement comme dans le cas de la solution à 10 0/0. Après 28 jours, le résinate précipité est un peu plus acide que celui mis en solution, mais, à ce moment, la solution ne contient plus qu'un résinate à 3,75 0/0.

Après 63 jours, il s'est déposé 55,10 0/0 de résinates et il reste en solution un résinate à 3,46 0/0;

3° *Solution à 20 0/0.* Solution jaune d'or (insoluble 0,10 0/0).

La viscosité reste constante :

	Poids du dépôt	Pourcentage des cendres
	gr	
1er insoluble...........	0,080	0/0
Après 7 jours........	0,631	11,42
— 14 —	2,302	11,29
— 21 —	2,229	10,91
— 28 —	2,126	10,25
— 35 —	1,011	10,68
— 42 —	0,450	11,90
— 49 —	Trouble	»
— 56 —	0,642	9,66
— 63 —	0,184	7,60

Les divers dépôts recueillis en 63 jours représentent 18,27 0/0 de résinates divers; il reste en solution un résinate à 4,54 0/0;

4° *Solution à 25 0/0.* Solution jaune d'or foncé (insoluble 0,14 0/0).

La viscosité augmente très légèrement et d'une manière insensible :

	Poids du dépôt	Pourcentage des cendres
1er insoluble...........		
Après 7 jours......	Pas de dépot	
— 14 —	—	0/0
— 21 —	1gr027	11,78
— 28 —	0,924	13,63
— 35 —	1,302	12,36
— 42 —	0,984	13,11
— 49 —	0,835	11,97
— 56 —	0,936	11,81
— 63 —	0,889	9,67

Les divers résinates varient peu. Il faut attendre 3 semaines avant de constater un premier dépôt. Les dépôts recueillis représentent 27,62 0/0 du résinate mis en solution; il reste en solution un résinate à 6,53 0/0.

En résumé, le résinate de plomb à 5 0/0 donne avec le benzène des solutions se conservant bien pendant les deux mois où elles ont été suivies, sans modification dans la viscosité. Les dépôts constatés dans l'essence de térébenthine sont peu importants; la viscosité des solutions augmente avec le temps, d'autant plus que les solutions sont plus concentrées. Dans tous les cas, le gonflement du granule est peu important. Les solutions dans le white-spirit donnent toutes des dépôts variables; les solutions se décolorent

presque complètement. Eu suivant pendant 6 mois certaines de ces solutions on constate que ies dépôts continuent à se produire. Il semble donc que, dans ces solutions, au bout d'un temps plus ou moius long tout le résinate doit linir par se séparer de la solution.

Le résinate de plomb à 10 0/0 se comporte d'une manière très analogue, mais avec des dépôts plus importants dans le cas du benzène et du white-spirit. Dans l'essence de térébenthine, les solutions se conservent bien, mais l'augmentation de la viscosité est beaucoup plus marquée que dans le cas du résinate à 5 0/0. Le granule gonfle nettement dans la solution à 25 0/0.

Tous les chiffres donnés sont plutôt trop faibles. Dans certains cas les dépôts prennent une forme cristalline, dans d'autres cas une forme amorphe; mais il est toujours très difficile d'enlever complètement les dépôts qui adhèrent au fond et sur les côtés des récipients.

Le détail des mesures paraîtra dans uu autre recueil.

N° 93. — Peroxydes éthéniques. L'oxygénase du système Chodat-Bach; par Obdulio FERNANDEZ.

(2.6.1925.)

Daus uu mémoire que nous avons publié il y a quatre ans, nous soutenions l'hypothèse que l'oxygénase du système Chodat-Bach est un peroxyde organique, peut-être une oxamine, et nous admettions aussi la possibilité que les composés éthéniques fixent l'oxygène, le cédant ensuite sous l'influence de la peroxydase (1).

Dans un travail postérieur (2) nous avons traité des alcaloïdes qui peuvent s'emparer de l'oxygène de l'eau oxygénée, en formant des oxydes qui décomposent l'iodure de potassium.

Le premier point de vue ayant déjà été examiné, il convient d'étudier le second, c'est-à-dire les composés de nature éthénique qui existent dans le règne végétal et tirent l'oxygène du bioxyde d'hydrogène. On en a obtenu quelques dérivés par voie synthétique, à la manière des oxydes d'alcaloïdes. Weitz (3) a obtenu l'oxyde de la benzylidène-anthrone en renforçant l'action de l'eau oxygénée à l'aide d'un peu de soude. Plus tard, Weitz et Scheffer (4) isolèrent des oxydes de cétones α.β non saturés, et d'autres d'acides cétoniques aussi éthéniques.

Goldchot (5) prépara l'oxyde du cyclo-hexène en employant, non l'eau oxygénée, mais l'acide perbenzoïque, et enfin, Schiemberg et Kraemer (6) ont réussi à séparer, dans la série du benzile, une forme anormale qui semble être un peroxyde.

(1) *An. Fi. Qui.*, 1921, t. **19**, p. 111.
(2) *Ibid.*, 1921, t. 19, p. 589.
(3) *D. ch. G.*, 1916, t. **49**.
(4) *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 2327.
(5) *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 46.
(6) *D. ch. G.*, t. 55, p. 1174.

De leur côté Henry et Paget (1) ont trouvé dans la nature l'ascaridol, peroxyde organique probablement produit dans la déshydratation du glycol, qui coexiste avec son oxyde dans les essences de *Chenopodium*.

En ce qui concerne la manière dont agissent, comme oxydants, les composés non saturés, Bougault et Robin (2) assurent qu' « il est possible qu'ils jouent un rôle important dans les processus vivants, tant dans les plantes que dans les animaux ». Ces auteurs ont été amenés à cette conclusion par le fait d'avoir réussi à oxyder l'ypérite en un corps insoluble, le sulfoxyde, $SO(CH^2.CH^2OH)^2$, grâce à sa dissolution dans l'huile d'œillette. Ils sont arrivés au même résultat en la dissolvant dans des essences de citron et de térébenthine, dans du géraniolène et du menthène, autant de produits qui contiennent des liaisons de nature éthénique. Cependant, étant données les conditions particulières du citral, ce produit se trouve plus approprié que tout autre aux fins d'oxyder l'ypérite, car il possède des liaisons doubles.

En nous appuyant sur ces antécédents, nous avons su que les composés éthéniques naturels peuvent acquérir l'oxygène en le prenant de l'air ou de l'eau, peut-être sous l'influence de la catalase, en formant des peroxydes qui agissent comme oxygénases dans le système Chodat-Bach, ce à quoi correspond leur peu de stabilité.

Il est certain que quelques éthènes naturels absorbent l'oxygène, mais les composés qui le fixent incontestablement ce sont les huiles siccatives qui produisent des substances oxydées, parmi lesquelles se trouve celle qui provient des graines de lin et produit la linoxine quand on l'expose à l'air en une couche mince, et les demi-siccatives comme l'huile de graines de moutarde.

En effet, les huiles naturelles soumises à l'action de l'eau oxygénée à 80°, et en les agitant avec lenteur, décomposent ce peroxyde et absorbent en échange de l'oxygène. La durée pendant laquelle il faut maintenir la température doit être suffisante pour éliminer l'eau oxygénée, mais sans dépasser 80° pour que l'oxyde ne vienne à se décomposer.

L'huile de graines de lin, type des huiles siccatives, est celle qui fixe l'oxygène plus difficilement de cette manière, parce qu'elle décompose violemment l'eau oxygénée; elle se modifie au bout d'un certain temps et retient le peroxyde d'hydrogène. Le composé peroxydé qu'elle forme se teint en bleu par la teinture de gaïac et la peroxydase; il produit la réaction Fenton et décompose lentement l'iodure de potassium. Si on l'introduit dans l'eau et que l'on fasse passer un courant d'anhydride sulfureux, il perd ces qualités. Il les perd aussi au bout de quelque temps et plus rapidement encore, dans le vide sulfurique.

Les huiles d'olive, de ricin, de noisette, de graines de moutarde, de semences de pin, d'ergot de seigle, ne décomposent pas aussi vite l'eau oxygénée et forment des peroxydes qui provoquent les

(1) *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 1714.
(2) *J. de Ph. et de Ch.*, 1921, t. **23**, p. 49.

réactions précitées, mais celles-ci se perdent de la même façon avec le temps (deux mois) dans le vide et avec le gaz sulfureux.

Le fait que les lipoïdes sont auto-oxydables est bien connu, en particulier sous l'influence du fer, et c'est ce qui a induit Fourneau et Madinaveitia (1) à penser que les lécithines constituent le véhicule de transport de l'oxygène dans l'organisme, en formant un composé additionnel dans la liaison éthénique, puisque l'exposition à l'air fait diminuer la valeur de l'indice de l'iode. D'après Lange et Sawasech, la faculté d'absorber l'oxygène s'accentue avec un peu de cholestérine.

L'*ovolécithine* s'empare de l'oxygène de l'eau oxygénée à une température proche de 80° en forment une mousse abondante. Si l'on prend soin d'évaporer avec lenteur et en agitant, il arrive un moment où elle ne donne point la réaction du bioxyde d'hydrogène (l'acide perchromique) et provoque celle du gaïac avec peroxydase, elle décompose l'iodure de potassium et donne la réaction Fenton, réactions qui toutes trois cessent de se produire si l'on fait passer dans l'oxylécithine émulsionnée dans l'eau, un courant lent de gaz sulfureux, ou eu l'abandonnant dans le vide pendant une semaine.

Il semble donc qu'il se forme un composé oxygéné quand on chauffe la lécithine avec du perhydrol au 12 0/0. Le doute réside, étant donnée la constitution de la lécithine dans la question du lieu qu'occupe l'oxygène, élément qui peut se fixer sur la liaison éthénique ou sur l'azote du groupement de la choline. Ce doute pourrait se résoudre en hydrogénant la lécithine dans la double liaison à l'aide de la méthode de Wilstaetter au platine, à cet effet, le Dr Ranedo, à qui je suis heureux de témoigner, ici, ma gratitude pour avoir bien voulu se charger de ce travail ennuyeux, hydrogéna 5 gr. de lécithine avec 0gr,5 de platine en 60 d'éther anhydre; cette quantité de lécithine absorba 150 cc. d'hydrogène en 7 heures: la plus grande partie de ce volume d'hydrogène se trouva fixée dans les 3 premières heures.

L'hydrolécithine qui en résulta fut soumise à l'agitation avec du perhydrol dans les termes ci-devant mentionnés. Le produit formé ne donne pas la réaction chromique, mais en échange il provoque toutes les autres énoncées précédemment. D'où il s'ensuit que ce n'est point par la liaison éthénique que l'oxygène est retenu, mais par l'azote.

On a employé aussi deux essences naturelles pour former des oxydes dans la liaison éthénique. *L'essence d'anis*, par l'anéthol, évaporée avec du perhydrol, ne dégage que peu d'oxygène, en échange, elle s'épaissit et retient l'eau oxygénée en perdant l'odeur typique de l'anis. En lavant à l'eau la masse formée, on obtient un liquide qui produit failement la réaction du gaïac avec peroxydase, mais ne donne pas celle de Fenton et décompose fortement l'iodure de potassium. On ne trouve point d'amélioration sensible en opérant sur l'anétol.

L'*essence de girofle* contient l'eugénol; dans la chaîne latérale, il existe une double liaison. En évaporant avec du perhydrol elle ne

(1) Sintesis de medicamentos organicos, p. 254.

dégage point d'oxygène, et une fois dépourvue d'eau — ce qui doit se faire à une température aussi basse que possible afin d'éviter la décomposition — elle produit la réaction du gaïac avec peroxydase, et non celle de Fentou et elle décompose l'iodure acidulé à l'acide acétique.

Le mélange de terpinéols provenant de la déshydratation de la terpiue se comporte, quand il vieillit, de la même manière que l'essence de térébenthine. En l'agitant avec de l'eau oxygénée dans les conditions déjà connues, il s'épaissit et produit du peroxyde avec toutes les réactions ci-devant mentionnées. Ce peroxyde est plus durable que ceux qui ont été engendrés par d'autres composés de nature éthénique, et, avec le temps, il arrive à prendre la consistance d'une pâte transparente.

Nous avons soumis trois dérivés synthétiques éthéniques à l'action de l'eau oxygénée, dont l'un est le *cinnamate d'éthyle*, $C^6H^5CH=CH.COOC^2H^5$ qui n'agit point avec un oxydant dilué, mais le fait avec du perhydrol Merck. Il forme un peroxyde instable qui produit les trois réactions citées pour les autres.

Le second dérivé est la *benzylidène-acétone*, $C^6H^5CH=CH.CO.CH^3$. Si l'on opère dans les conditions signalées, avec du perhydrol, elle forme de l'oxyde présentant les propriétés des précédents, sauf la réaction Feuton.

Le troisième, d'une constitution semblable, est la *benzylidène-acétophénone*, obtenue par condensation de l'acétophénone et de l'aldéhyde benzoïque en un milieu alcalin, $C^6H^5CH=CH.CO.C^6H^5$. De même que le composé similaire précédent, elle forme un peroxyde jaune.

Ce dernier dérivé, la chalcone, produit d'autres oxhydryliques qui, sous forme de glucosides, constituent des matières colorantes de fleurs, auxquels on attribue un rôle oxydant dans les végétaux.

Faculté de Pharmacie. — Madrid.

SUR LE MÉCANISME CHIMIQUE DES PRINCIPALES FERMENTATIONS DU GLUCOSE

Conférence-causerie faite à la Section lilloise de la Société Chimique de France, le 30 avril 1925,

Par M. M. LEMOIGNE

Chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur de Lille.

Je voudrais, dans cette causerie, essayer de donner une idée générale de l'état actuel de nos connaissances sur le mécanisme chimique des diverses fermentations du glucose. C'est là une tentative un peu téméraire, le sujet étant extrêmement vaste. Aussi serai-je forcé, dès le début, de le limiter étroitement et d'adopter une classification rigide. Limites et classification seront forcément arbitraires et n'auront qu'une valeur d'ordre pratique.

Tout d'abord je limiterai ce travail à l'étude de la dégradation du glucose. Incidemment je parlerai de la transformation d'autres produits, mais uniquement pour éclairer le cas du glucose. D'autre part, je ne traiterai ce sujet qu'au point de vue chimique. Je ne dirai rien des processus diastasiques, cependant si intéressants, ni de l'action des phosphates qui est peut-être primordiale mais dont le mécanisme est encore peu connu. De même, bien que cela soit tentant, je ne ferai pas une description générale des groupes naturels de microbes, auteurs de ces fermentations. Tout au plus, en quelques mots, indiquerai-je, à propos de chaque processus chimique, l'ubiquité, la fréquence et éventuellement l'utilité des organismes qui peuvent le provoquer. Cela simplement pour montrer que les formules chimiques dont je me servirai, ne sont pas de simples jeux de l'esprit, mais expriment des phénomènes naturels extrêmement importants.

Même ainsi limité le sujet reste vaste et je devrai omettre nécessairement beaucoup de faits intéressants et ne retenir que les données absolument essentielles.

Quant à la classification, celle que j'adopterai est exclusivement chimique. J'étudierai successivement les fermentations.

I. — Par combustion totale.
II. — Par oxydation simple.
III. — Par dédoublement simple.
IV. — Par dédoublement et décarboxylation.
V. — Par dédoublement, décarboxylation et aldolisation.

I. — Fermentation par combustion totale.

Dans cette fermentation, le glucose est transformé directement en eau et anhydride carbonique :

$$C^6H^{12}O^6 + 6O^2 = 6CO^2 + 6H^2O$$

Les organismes qui détruisent ainsi le glucose sont nombreux, mais leur nombre diminue au fur et à mesure que les recherches précises se multiplient et que nos méthodes analytiques se perfectionnent.

Cette formule de la combustion totale est très simple mais cache, en fait, un phénomène très complexe. Entre le glucose et ses produits ultimes de destruction existent évidemment des substances intermédiaires qui disparaissent immédiatement et sur lesquelles notre ignorance est complète.

II. — Fermentations par oxydation simple.

Dans ces fermentations, la fonction aldéhydique et quelquefois aussi la fonction alcoolique primaire du glucose sont oxydées directement :

$$2C^6H^{12}O^6 + O^2 = 2CH^2.OH-(CH.OH)^4-COOH$$

Acide gluconique.

$$2CH^2.OH-(CH.OH)^4-COOH + O^2 = 2CHO-(CH.OH)^4-COOH$$

Acide glycuronique.

Les organismes qui provoquent de telles oxydations se rencontrent fréquemment : chaque fois que les conditions d'acidité et d'aération du milieu sont favorables à leur développement. Mais ils n'en constituent pas moins, au point de vue chimique, un groupe très spécial dans le monde microbien et l'on peut considérer ce processus d'oxydation directe comme un peu exceptionnel.

La réaction apparente est des plus simples, mais il y a toujours formation d'anhydride carbonique et d'eau ainsi que synthèse de matière vivante aux dépens de glucose et, comme dans le cas de la combustion totale, nous ignorons tout du phénomène essentiel.

III. — Fermentation par dédoublement simple.

Cette fermentation est la fermentation lactique :

$$C^6H^{12}O^6 = 2CH^3-CH.OH-COOH$$

Par la diversité des organismes qui la provoquent, par leur abondance dans tous les milieux naturels riches en glucides, la fermentation lactique a une importance naturelle de tout premier ordre. Il est intéressant de rappeler que les cellules des animaux

supérieurs produisent également de l'acide lactique aux dépens des glucides. Enfin, certaines industries comme la laiterie, la fromagerie et, à un moindre degré presque toutes les industries de fermentations, sont basées sur l'emploi des ferments lactiques ou, tout au moins, ont à compter avec eux.

Cependant nous ignorons tout du mécanisme chimique de cette dislocation et la seule théorie que l'on en puisse donner est basée sur les essais effectués au sujet d'autres fermentations. Nous y reviendrons.

IV. — Fermentation par dédoublement et décarboxylation.

Cette fermentation est la fermentation alcoolique. De toutes les fermentations, c'est celle qui a été étudiée avec le plus de soins.

D'après l'équation classique de Gay-Lussac, une molécule de glucose se scinde en deux molécules d'alcool et deux d'anhydride carbonique :

$$C^6H^{12}O^6 = 2CH^3\text{-}CH^2.OH + 2CO^2$$

Pasteur a démontré qu'il y a, en outre, toujours formation de glycérine (3,2 0/0 du sucre fermenté), d'acide succiuique (0,6 0/0) et de matière organique (1,2 à 1,5 0/0).

Il est inutile d'insister sur la variété et la fréquence des ferments alcooliques ni de parler de l'importance des industries qui les exploitent. J'en viendrai de suite à l'étude de son mécanisme chimique.

Avant d'examiner les diverses théories proposées, il convient de rechercher de quel criterium l'on se sert pour conclure qu'une substance déterminée est un produit intermédiaire dans une fermentation.

Tout d'abord il faut qu'un tel produit existe au point de vue chimique ou que tout au moins puisse exister et donner lieu à des réactions possibles ou, tout au moins, concevables. Cela est évident sans quoi ces recherches seraient du domaine de la pure fantaisie. Et cependant! La chimie biologique permet de découvrir des substances et des réactions jusqu'alors inconnues.

En second lieu un produit intermédiaire doit pouvoir être isolé ou tout ou moins caractérisé dans le milieu dans lequel on lui fait jouer un rôle. Et cependant ! Beaucoup d'auteurs envisagent qu'un produit intermédiaire doit être, par principe, très instable et qu'il doit disparaître au fur et à mesure de sa formation et rester, par suite, indécelable. Toutefois, ainsi que nous le constaterons, ce sont les recherches orientées vers cette caractérisation des produits intermédiaires qui ont donné les résultats les plus fructueux et les plus sûrs.

Enfin un produit intermédiaire doit subir la fermentation dans laquelle on le fait intervenir. Cela paraît l'évidence même, eu théorie. Pratiquement il n'en est plus du tout ainsi. C'est que la technique des essais de fermentescibilité est extrêmement difficile. La plus perfectionnée, la plus délicate, est singulièrement grossière si l'on envisage la complexité des réactions couplées au milieu

desquelles on intervient. Je n'ai pas le temps d'insister sur toutes les précautions à prendre, telles que la pureté, la concentration, la toxicité des produits essayés, les modifications apportées à la réaction du milieu et bien d'autres encore. Les contradictions presque constantes des résultats expérimentaux vous prouveront mieux que toute autre chose, l'extrême difficulté de tels essais. L'épreuve de fermentescibilité est toujours à faire et elle a permis de mettre en évidence des faits nouveaux intéressants, mais son interprétation demande une très grande prudence surtout dans le cas de résultats négatifs.

Pour chaque hypothèse envisagée, nous aurons donc à examiner trois questions :

1° La réaction est-elle chimiquement possible?

2° Le produit étudié existe-t-il dans le liquide de fermentation?

3° Ce produit est-il fermentescible?

En outre, et cela est essentiel, il faut envisager le problème dans son ensemble et rechercher si l'hypothèse en discussion explique la généralité des faits connus.

Parmi les hypothèses qui ont été proposées, je n'étudierai que celles qui ont donné lieu à des recherches d'ordre expérimental.

Acide lactique. — La théorie la plus anciennement proposée est celle suivant laquelle le glucose se dédoublerait en deux molécules d'acide lactique qui, par décarboxylation directe, fourniraient l'alcool. La fermentation alcoolique serait la continuation de la fermentation lactique (1) :

$$C^6H^{12}O^6 = 2CH^3\text{-}CH.OH\text{-}COOH = 2CO^2 + 2CH^3\text{-}CH^2.OH$$

Au point de vue chimique, de telles réactions sont parfaitement réalisables comme l'ont montré les recherches de Nencki, Schutzenberger, Duclaux et d'autres (2).

En second lieu l'acide lactique existe-t-il dans les produits de la fermentation alcoolique? Les organismes qui à côté d'alcool donnent beaucoup d'acide lactique, sont fréquents mais, au point de vue envisagé, le cas de la levure est le plus intéressant. Pasteur a recherché cet acide dans les moûts en fermentation alcoolique et ne l'a pas trouvé (3). Dans des recherches très méticuleuses faites avec le suc de levure, Buchner et Meisenheimer ont montré que l'on trouve très souvent, mais pas toujours, de petites quantités d'acide lactique (4). Enfin, en 1923, Fernbach et Schoen ont constaté que si l'on cultive la levure dans un milieu minéral eu présence de carbonate de chaux, il y a formation simultanée d'acide lactique et d'acide pyruvique (5). Ces recherches semblent bien prouver, que, dans certaines conditions, l'acide lactique peut être un produit de la fermentation alcoolique du glucose.

Enfin cet acide est-il fermentescible? D'après les très nombreuses expériences faites en vue de répondre à cette question, il résulte nettement, qu'à ma connaissance, on n'est jamais arrivé, par un processus biochimique, à décomposer directement l'acide lactique

en alcool et anhydride carbonique suivant cette formule :

$$CH^3\text{-}CH.OH\text{-}COOH = CO^2 + CH^3\text{-}CH^2.OH$$

Certes, on a pu obtenir de l'alcool aux dépens des lactates et de l'acide lactique, mais toujours le phénomène a été plus complexe et à côté de petites quantités d'alcool, on a toujours observé la formation de ses produits d'oxydation, tels que l'aldéhyde acétique, l'acide acétique et parfois l'acide pyruvique. (Laborde, Mazé, Meisner, Kayser, etc.) (6).

Que conclure de ces faits? La non-fermentescibilité directe de l'acide lactique enlève toute base expérimentale à la théorie qui considère cet acide comme un des produits intermédiaires de la fermentation alcoolique. Quant à sa présence éventuelle dans les produits de cette fermentation, et son utilisation avec formation d'aldéhyde et d'acide acétique, elles sont parfaitement expliquées par l'hypothèse de la production transitoire d'acide pyruvique, que nous examinerons dans quelques instants.

Sucres en C^3. — La dioxyacétone $CH^2.OH\text{-}CO\text{-}CH^2.OH$, l'aldéhyde glycérique $CHO\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH$ et le méthylglyoxal $CH^3\text{-}CO\text{-}CHO$, peuvent, par processus chimique, directement ou indirectement, dériver du glucose et engendrer de l'alcool.

Peuvent-ils être caractérisés parmi les produits d'une fermentation alcoolique? A ma connaissance toutes les nombreuses recherches faites à ce point de vue n'ont donné que des résultats négatifs, et les travaux de Buchner et Meisenheimer sont, à cet égard, particulièrement significatifs (7).

Enfin ces sucres sont-ils fermentescibles?

Pour l'aldéhyde glycérique, malgré les résultats contradictoires, il semble bien qu'elle ne soit pas fermentescible (7). Il en est de même du méthylglyoxal et Neuberg, qui le fait intervenir dans sa théorie, suppose l'existence d'une forme de ce triose, inconnue mais fermentescible (8). Les résultats sont différents avec la dioxyacétone. Malgré les essais complètement négatifs de certains auteurs, il semble bien résulter des expériences très nettes de G. Bertrand, de celles de Buchner et Meisenheimer et tout récemment de celles de Fischer et Taube, que ce triose subit directement, mais lentement, la fermentation alcoolique (9).

En résumé, dans l'état actuel de nos connaissances nous n'avons aucun commencement de preuve expérimentale permettant de considérer ces trioses comme des produits intermédiaires de la fermentation alcoolique. Une réserve doit être faite pour la dioxyacétone qui est fermentescible.

Acide pyruvique. — C'est en 1910 que Neubauer et Fromherz émirent l'hypothèse que l'acide pyruvique pouvait jouer un rôle intermédiaire dans la fermentation alcoolique (10). Ces auteurs, étudiant la décomposition des acides aminés par la levure, montrèrent que le processus consiste en une oxydation suivie d'une

désamination. L'acide cétonique formé donne, par décarboxylation, l'aldéhyde ayant un atome de carbone en moins. Appliqué au cas de l'alanine, ce mécanisme conduit à l'aldéhyde, et, par réduction, à l'alcool :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH{-}NH^2 + O^2 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C{<}^{OH}_{NH^2} \\ | \\ COOH \end{array} \qquad NH^3 + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \\ \\ CO^2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2{-}OH \end{array}$$

Ac. pyruvique.

$$CH^3{-}CH.OH{-}COOH$$

Ac. lactique.

La conclusion de Neubauer doit être citée : « L'acide pyruvique, qui est ici un produit intermédiaire, est décomposé par la levure et doit être fermentescible. Il pourrait donc être un produit intermédiaire dans la fermentation alcoolique du sucre. »

Au point de vue chimique cette théorie est parfaitement admissible.

Dès 1911, Neuberg et ses collaborateurs ont vérifié les déductions de Neubauer et montré la dislocation facile de l'acide pyruvique en CO^2 et aldéhyde par une diastase sécrétée par la levure : la carboxylase (11). Cette diastase est extrêmement répandue. Ce fait est important, mais pour consolider cette théorie il fallait mettre en évidence l'acide pyruvique dans les produits de la fermentation alcoolique.

En 1913, Fernbach et Schoen sont arrivés à ce résultat tout à fait intéressant (12). ils indiquèrent avec précision les conditions, du reste très simples, à réaliser, pour observer l'accumulation de l'acide pyruvique au cours d'une fermentation alcoolique. Il suffit de cultiver la levure en milieu minéral en présence de carbonate de calcium. Cette expérience d'une très grande netteté a été répétée par la suite fréquemment et avec des organismes très divers.

Voici donc une théorie qui repose sur des bases expérimentales très sérieuses. Cependant on lui a fait diverses objections.

Tout d'abord, dans le cas où l'acide lactique serait un produit intermédiaire de la fermentation alcoolique, son oxydation partielle pourrait expliquer l'apparition de l'acide pyruvique. En fait des organismes aérobies transforment facilement l'acide lactique en acide pyruvique (Mazé et Ruot) (13). Mais cette interprétation est peu vraisemblable. En premier lieu, elle admet, à priori, la formation de l'acide lactique comme produit intermédiaire alors que nous avons vu que cet acide ne fermente pas directement. Dans ces conditions cette théorie n'explique pas les faits observés. De plus, les conditions de l'expérience de Fernbach et Schoen et, plus récemment, celles réalisées par Kayser, sont peu favorables à une oxydation. Enfin les essais montrant la facile transformation par oxydation de l'acide lactique en acide pyruvique donnent la clef du mécanisme de la décomposition des lactates dont nous avons parlé. L'acide lactique infermentescible par lui-même devient, au

contraire, facilement décomposable quand il a été oxydé en acide pyruvique. En résumé, la formation transitoire de l'acide pyruvique explique très bien tous les phénomènes de fermentation du glucose et de l'acide lactique.

Une autre objection que l'on a faite à cette théorie, c'est qu'elle aboutit à un produit plus oxydé que le glucose. Il y a donc oxydation. Cela est facile à expliquer en admettant que la réaction d'oxydation, aboutissant à l'acide pyruvique, est couplée avec la réaction de réduction transformant l'aldéhyde en alcool :

$$2H^2O \quad \begin{cases} O^2 + C^6H^{12}O^6 = 2CH^3\text{-}CO\text{-}COOH + 2H^2O \\ 2H^2 + 2CH^3\text{-}CHO = 2CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH \end{cases}$$

La dernière difficulté est que cette théorie nécessite un nouveau produit intermédiaire : l'aldéhyde éthylique. Nous allons voir que les recherches effectuées sur le rôle de cette substance dans le processus de la fermentation alcoolique ont été particulièrement fécondes.

Acétaldéhyde. $CH^3\text{-}CHO$. — Cette aldéhyde proviendrait de la décarboxylation de l'acide pyruvique et serait ensuite réduite en alcool.

Au point de vue chimique il n'y a aucune difficulté, ces réactions étant classiques.

Mais tout d'abord l'aldéhyde peut-elle être transformée en alcool par la levure et les microorganismes en général? Les travaux de Rey-Pailhade, de Lintner, de Liebig, de Luers ont montré les propriétés réductrices de la levure (14), mais ce furent Kostyschew et Hubbenet qui établirent que la levure et le suc de macération transforment l'acétaldéhyde en alcool (15), Neuberg et ses élèves ont généralisé cette réaction à de nombreuses aldéhydes (16).

Il reste à examiner si l'aldéhyde existe parmi les produits de la fermentation alcoolique.

Sa présence dans les moûts en fermentation est un fait connu depuis longtemps et dès 1879, Schutzenberger et Destrem ont montré qu'elle ne provient pas d'une oxydation de l'alcool (17). Duclaux et particulièrement Roeser confirmèrent ces résultats qui indiquent que l'aldéhyde provient de la dislocation du glucose (18). Trillat et Sauton trouvèrent cependant des levures qui, en milieu anaérobie, ne donnaient pas d'aldéhyde (19). Mais un résultat négatif ne compte pas devant des expériences positives bien faites.

On peut résumer la question en disant que si la quantité d'aldéhyde augmente dans des conditions d'aérobiose intense par suite de l'oxydation de l'alcool, elle peut néanmoins être mise en évidence dans des cultures faites à l'abri de l'air et dérive par conséquent de la dislocation du sucre.

Ces résultats furent d'ailleurs pleinement confirmés par les essais de captation effectués depuis par Kostytschew avec le chlorure de zinc (20) et surtout par les expériences très intéressantes faites avec les sulfites et les carbonates alcalins.

Comme A. Fernbach le rappelle (21), J. B. Dumas avait déjà observé que la levure en présence d'acide sulfureux ou de sulfite de potassium, peut donner des quantités importantes d'acétaldéhyde. Müller Thurgau et Osterwalder confirmèrent et précisèrent cette observation. Pendant la guerre deux chimistes allemands constatèrent la formation simultanée de glycérine. Ils mirent au point un procédé industriel, le procédé Protol (22). Enfin Neuberg et ses collaborateurs établirent la corrélation qui existe entre la formation de l'aldéhyde et celle de la glycérine (23). Normalement, l'aldéhyde doit être réduite en alcool pour permettre, ainsi que nous l'avons vu, la formation simultanée de l'acide pyruvique. Quand l'aldéhyde est bloquée sous forme d'une combinaison indécomposable, elle ne peut être réduite et pour que l'acide pyruvique puisse se former il faut qu'il y ait accumulation d'un autre produit réduit qui est la glycérine. Pour une molécule d'aldéhyde il doit y avoir formation d'une molécule de glycérine :

$$C^6H^{12}O^6 = CO^2 + CH^3\text{-}CHO + CH^2.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH$$

Cette formule de la « seconde forme de la fermentation alcoolique » a été établie par Neuberg et Mlle Reinfurth.

D'après ces auteurs le produit intermédiaire entre le glucose et l'acide pyruvique serait le méthylglyoxal. Son hydratation et son hydrogénation fourniraient la glycérine.

J. B. Dumas avait également observé que la fermentation alcoolique peut se poursuivre en milieu fortement alcalin. En 1917, Eoff, Lindner et Beyer (24), en Amérique, constatèrent que si l'on ajoute du bicarbonate de soude à une fermentation en marche, le rendement en alcool diminue mais que celui en glycérine augmente en de fortes proportions et ils purent appliquer ce procédé industriellement. Neuberg et ses collaborateurs étudièrent le mécanisme de cette « troisième forme de la fermentation alcoolique » et montrèrent que la formation de glycérine est liée à celle d'alcool et d'acide acétique (25). Deux molécules d'aldéhydes, par une réaction de Cannizaro, donnent une molécule d'alcool et une molécule d'acide acétique.

L'aldéhyde ainsi tranformée échappe à la réaction qui devait assurer la production de l'acide pyruvique. Cet acide est produit grâce à l'apparition d'un autre corps réduit : la glycérine. La formule de cette troisième forme de fermentation est la suivante :

$$H^2O + 2C^6H^{12}O^6 = 2CO^2 + CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH + CH^3\text{-}COOH + 2C^3H^8O^3$$

Tous ces travaux viennent confirmer l'hypothèse de Neubauer, sur le rôle de l'acide pyruvique et de l'acétaldéhyde dans le processus chimique de la fermentation alcoolique.

Ils expliquent, en outre, la présence constante, parmi les produits de cette fermentation de la glycérine et de l'aldéhyde. Ils permettent aussi de comprendre la formation d'acide lactique, par réduction de l'acide pyruvique et ce processus est vraisemblement celui de la fermentation lactique elle-même.

Mais si l'étude des produits intermédiaires de la fermentation alcoolique a donné déjà des résultats positifs très intéressants, il ne faut pas croire qu'elle est achevée. Bien des faits restent à préciser. Nous ne connaissons pas encore les corps intermédiaires entre le glucose et l'acide pyruvique. L'hypothèse de Neuberg au sujet du rôle du méthylglyoxal reste sans bases expérimentales. D'autre part, bien des progrès sont encore à accomplir avant que nous connaissions à fond comment ces diverses réactions sont liées les unes aux autres. Par exemple, nous savons, par la levure, transformer le sucre en acide pyruvique, celui-ci en aldéhyde, et réduire cette dernière en alcool. Mais on n'a pu encore réaliser une expérience dans laquelle l'acide pyruvique serait transformé directement en alcool avec la même régularité, la même vitesse et le même rendement que dans la fermentation du glucose.

V. — Fermentations par dédoublement, décarboxylation et aldolisation.

Les fermentations réunies dans ce chapitre sont beaucoup plus complexes que les précédentes car on ne peut plus les considérer comme de simples processus de dislocation de la molécule de glucose, mais on doit les envisager comme des réactions de synthèse. Je les grouperai en deux catégories : 1° Les fermentations butyliques; 2° la fermentation butylèneglycolique.

1° *Fermentations butyliques.*

Dans ces fermentations, tous les produits peuvent dériver, au point de vue chimique, de l'aldol CH^3-CH.OH-CH^2-CHO. Elles offrent des aspects variés suivant la prédominance de l'un ou de l'autre des produits caractéristiques : l'alcool butylique, l'acide butyrique, l'acide β-oxybutyrique et l'acétone.

Fermentation butylique proprement dite. — Le produit principal de cette fermentation est l'alcool butylique normal CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-OH. Mais l'alcool butylique est toujours accompagné soit d'acide butyrique, soit d'acide acétique, soit d'acétone. On trouve également fréquemment parmi les produits de cette fermentation des acides lactique et formique et de l'alcool éthylique.

Les ferments butyliques sont nombreux et variés.

Fermentation butyrique. — Dans cette fermentation, le glucose est transformé en acide butyrique normal, en anhydride carbonique et hydrogène :

$$C^6H^{12}O^6 = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH + 2CO^2 + 2H^2$$

Mais en fait cette formule reste toujours théorique car il y a toujours formation d'alcool butylique ou d'acide acétique Les organismes qui provoquent cette réaction sont très répandus et en général sont des anaérobies stricts.

Fermentation acétonique. — Dans cette fermentation il y a for-

mation d'acétone et de beaucoup d'autres produits tels que l'acide lactique, l'alcool éthylique, l'alcool butylique, l'anhydride carbonique et l'hydrogène. Découverte par Schardinger puis Bréaudat (26), cette fermentation a été étudiée et appliquée industriellement par Fernbach (27). Il y a quelques années, Berthelot et Mlle Ossart ont montré que de nombreux germes aérobies et anaérobies peuvent donner de petites quantités d'acétone (28). Je signalerai, pour mémoire, que les organismes supérieurs produisent également de l'acétone.

Fermentation β-oxybutyrique. — Elle est caractérisée par la formation d'acide β-oxybutyrique CH^3-CH.OH-CH^2-COOH, accompagné toujours de traces d'acétone et de la production de composés intracellulaires décomposables en acide α-crotonique (29).

Cet exposé sommaire indique nettement combien ces fermentations sont voisines. Elles diffèrent bien plus par la quantité des produits qui les caractérisent que par la nature même de ces produits.

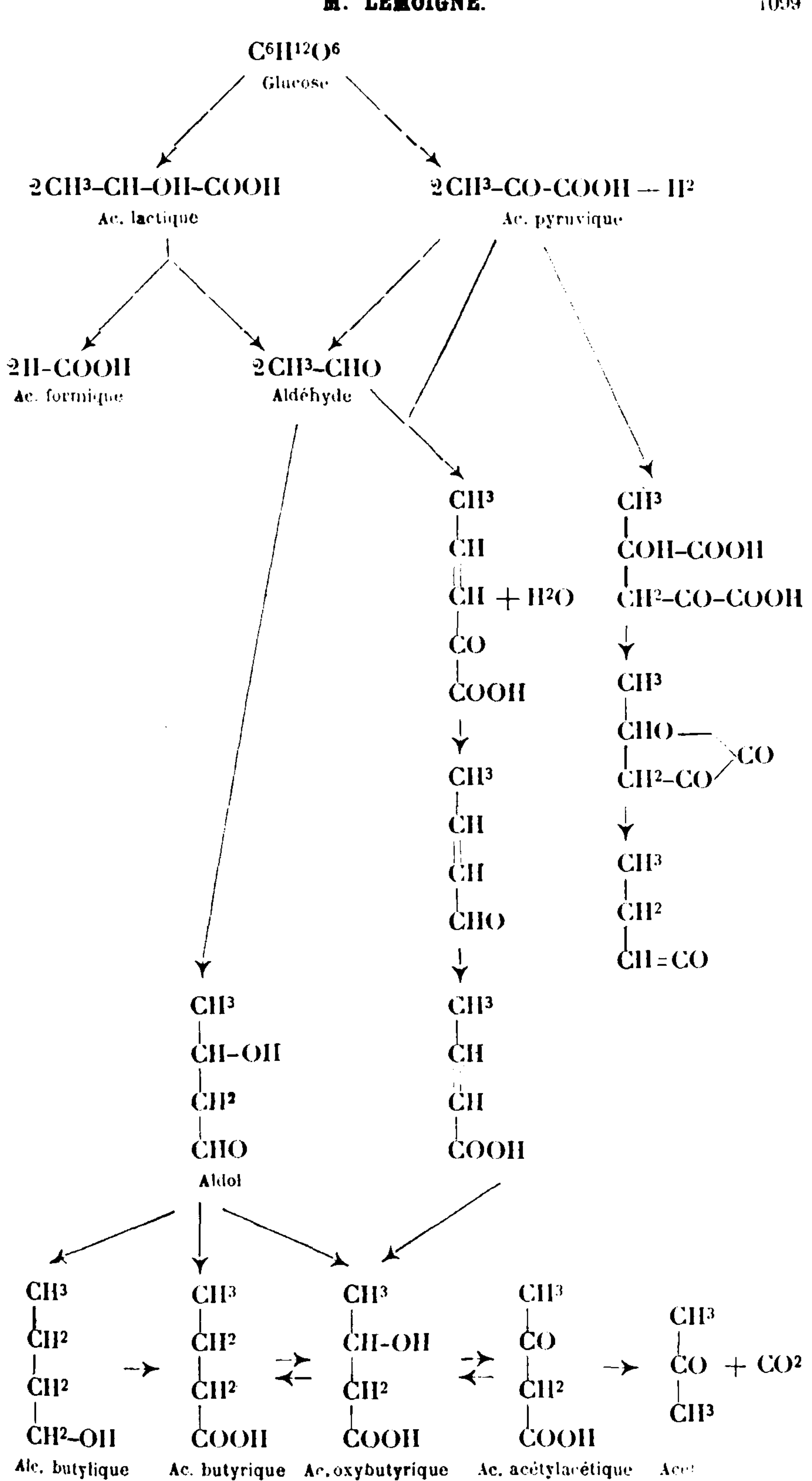
Fitz avait déjà pensé que l'acide butyrique dérive de l'aldol. Divers auteurs ont repris et développé cette théorie et particuiièrement Buchner et Meisenheimer (30). Le glucose subirait une fermentation lactique. L'acide se dédoublerait en acide formique et aldéhyde qui fournirait l'aldol dont dériveraient l'alcool butylique par réduction, l'acide butyrique par isomérisation, l'acide β-oxybutyrique par oxydation. Ce dernier, par un processus bien connu, donnerait naissance à l'acide acétylacétique et, par décarboxylation ultérieure, à l'acétone. (Voir le schéma page 1099.)

A la suite des travaux effectués sur la fermentation alcoolique, on a été amené à modifier cette hypothèse et à considérer que le glucose subit une fermentation pyruvique et non une fermentation lactique (31). L'acide pyruvique, par décarboxylation, donnerait l'aldéhyde qui engendrerait tous les autres produits. (Voir schéma page 1099.)

En 1913, Smedley et E. Lubrzynska ont proposé une autre théorie (32). Le glucose subirait une fermentation pyruvique. Cet acide se décomposerait partiellement en aldéhyde qui se combinerait, non à elle-même pour donner de l'aldol, mais se condenserait avec l'acide pyruvique non décomposé pour donner un acide cétonique éthylénique qui, par perte de CO^2, engendrerait l'aldéhyde α-crotonique. Cette aldéhyde peut, par oxydation, donner l'acide α-crotonique qui, hydraté, conduit à l'acide β-oxybutyrique lequel peut fournir soit de l'acide butyrique, soit de l'acétone. Enfin, par réduction et hydratation on peut concevoir que l'alcool butylique dérive de l'aldéhyde α-crotonique. (Voir schéma page 1099.)

En 1921, Neuberg et Arinstein ont proposé une autre explication. Au début il y aurait fermentation pyruvique mais cet acide, au lieu de subir la décarboxylation, se condenserait en une lactone qui, directement, sans formation intermédiaire d'aldéhyde ou d'aldol, donnerait de l'acide butyrique et tous les autres produits. (Voir schéma page 1099.)

Comme vous le voyez, les explications du processus chimique


C6H12O6
Glucose
2CH3-CH-OH-COOH
Ac. lactique
2CH3-CO-COOH — H2
Ac. pyruvique
2H-COOH
Ac. formique
2CH3-CHO
Aldéhyde
CH3
CH
CH + H2O
CO
COOH
CH3
CH
CH
CHO
CH3
CH
CH
COOH
CH3
COH-COOH
CH2-CO-COOH
CH3
CHO
CH2-CO
CO
CH3
CH2
CH=CO
CH3
CH-OH
CH2
CHO
Aldol
CH3
CH2
CH2
CH2-OH
Alc. butylique
CH3
CH2
CH2
COOH
Ac. butyrique
CH3
CH-OH
CH2
COOH
Ac. oxybutyrique
CH3
CO
CH2
COOH
Ac. acétylacétique
CH3
CO + CO2
CH3

des fermentations butyliques sont nombreuses. C'est dire qu'aucune d'elles ne s'impose.

Elles sont toutes soutenables au point de vue chimique.

Les substances proposées comme produits intermédiaires se rencontrent-elles dans les milieux en fermentation?

L'acide lactique et l'acide formique sont fréquents. L'aldéhyde a pu être accumulée dans une fermentation produite par des ferments butyriques, par le procédé de captation de Neuberg, à l'aide du bisulfite de soude (33). Mais, dans ces conditions, il n'a plus guère obtenu d'acide butyrique ni d'alcool butylique. Mais à l'état de traces l'acétaldéhyde existe dans beaucoup de fermentations butyliques et, notamment, les organismes qui produisent de l'acide β-oxybutyrique en fournissent toujours (29). Quant à l'aldol il se forme très facilement, par simple processus chimique, aux dépens de l'aldéhyde et Neuberg a pu constater effectivement sa formation dans une fermentation de pyruvate de potassium par la levure (34). L'acide pyruvique et son lactide n'ont pas encore été rencontrés dans les cultures de ferments butyliques ou butyriques, mais Fernbach et Schoen ont démontré leur production par la levure, et Berthelot et E. Ossart ont décelé l'acide pyruvique chez des bactéries productrices d'acétone (31). L'aldéhyde crotonique n'a pas encore été signalée comme produit microbien. Par contre, on a trouvé récemment dans des bactéries productrices d'acétone, de l'acide β-oxybutyrique et des combinaisons insolubles pouvant donner, par saponification, de l'acide α-crotonique (29).

Nous voyons qu'au point de vue de la présence effective des produits intermédiaires dans les milieux de culture, aucune des théories proposées ne s'impose à l'exclusion des autres.

Voyons si les propriétés de fermentescibilité permettront de faire un choix.

D'après les deux premières hypothèses, l'aldol et l'acétaldéhyde devraient subir les fermentations butyliques, butyriques ou acétonique. Or, on n'a pu encore réaliser ces expériences de fermentation avec succès. De même, d'après Neuberg, on ne serait pas encore parvenu à faire fermenter l'acide pyruvique par les microbes butyriques et butyliques. Par contre, cet auteur a pu obtenir l'acide butyrique aux dépens de la lactone de l'acide pyruvique (33). Il en conclut que, seule, sa théorie repose sur des bases expérimentales. Mais cette conclusion est prématurée, car on ne comprend pas, notamment, pourquoi l'acide pyruvique ne pourrait pas, dans ces conditions, subir la fermentation butyrique, après lactonisation. Je conclurai simplement en disant que ces fermentations ne sont pas encore assez connues pour que l'on puisse en définir exactement le mécanisme chimique, mais qu'il est intéressant de constater que dans les hypothèses envisagées, le premier stade est identique à celui de la fermentation alcoolique.

2° *Fermentation butylèneglycolique.*

La fermentation butylèneglycolique est caractérisée par la formation du 2.3-butylèneglycol, de l'acétylméthylcarbinol et, éven-

éventuellement, du diacétyle. Un ou deux de ces produits peuvent manquer. Le plus fréquent est l'acétylméthylcarbinol et le plus rare le diacétyle :

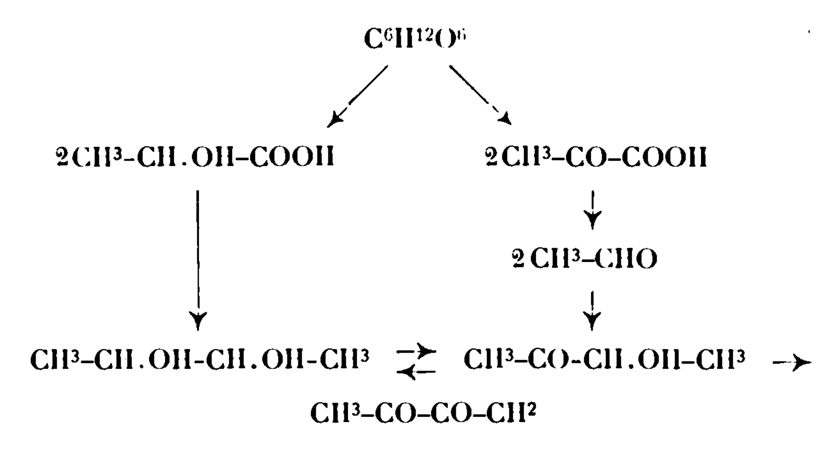
CH^3-CH.OH-CH.OH-CH^3 CH^3-CO-CH.OH-CH^3 CH^3-CO-CO-CH^3
2-3 butylèneglycol. Acétylméthylcarbinol. Diacétyle.

Les microbes qui produisent cette fermentation sont extrêmement nombreux et répandus dans la nature : on les trouve partout. Aussi joue-t-elle un rôle naturel de toute importance.

Son mécanisme chimique est encore incomplètement connu. Deux théories principales ont été proposées : celle de l'acide lactique et celle de l'acide pyruvique et de l'acétaldéhyde.

D'après la première, le glucose subirait une fermentation lactique et l'acide lactique, formé par décarboxylation directe et déshydrogénation, se condenserait, donnant naissance au 2.3-butylèneglycol dont les deux autres produits dériveraient par oxydation.

Dans l'autre théorie, le glucose subit une fermentation pyruvique, et cet acide, par décarboxylation, conduit à l'aldéhyde qui, par condensation, donne directement l'acétylméthylcarbinol, isomère de l'aldol. Par oxydation cette cétone fournirait le diacétyle et par réduction le butylèneglycol :



Beaucoup de ferments butylèneglycoliques donnent des quantités importantes d'acide lactique (lactis aerogenes, etc.) et, d'autre part, d'après Berthelot et M[lle] Ossart, d'autres forment de l'acide pyruvique (31). Quant à l'acétaldéhyde, elle est fréquente, à l'état de traces, dans les fermentations butylèneglycoliques et Neuberg a pu, par la méthode de captation au bisulfite de sodium, provoquer son accumulation (35).

Restent à examiner les caractères de fermentescibilité.

A ma connaissance, malgré les nombreux essais effectués, on n'a jamais pu, par processus microbien, transformer directement l'acide lactique en 2.3-butylèneglycol, pas plus que l'on n'a pu obtenir la décarboxylation directe de cet acide pour le transformer en alcool. Certes, on peut faire subir aux lactates et à l'acide lactique la fermentation butylèneglycolique mais, dans des conditions

telles, que l'on obtient surtout, ou même exclusivement, de l'acétylméthylcarbinol et très peu ou pas du tout de 2.3-butylèneglycol. Ces expériences sont particulièrement nettes avec le ferment acétique (36).

Au contraire, on peut très facilement obtenir, aux dépens de l'aldéhyde, du 2.3-butylèneglycol, comme dans les essais de Harden avec le lactis aerogenes (37), ou de l'acétylméthylcarbinol, comme dans l'expérience de Neuberg et Reinfurth avec la levure (38).

On peut conclure que l'hypothèse, qui fait jouer à l'acide pyruvique et à l'aldéhyde un rôle important dans la fermentation butylèneglycolique, repose sur des bases expérimentales sérieuses.

Il faut, toutefois, reconnaître que, comme dans le cas de la fermentation alcoolique, nous ne connaissons pas le mécanisme dans toute son intimité.

Il existe d'autres fermentations du glucose qui ont parfois donné lieu à des travaux du plus grand intérêt, telles que les fermentations propionique, succinique, citrique et oxalique. Mais leur mécanisme chimique est encore trop obscur pour que l'on puisse, dès maintenant, l'exposer dans une causerie aussi générale et, forcément, aussi sommaire que celle-ci.

Vous voyez, d'après les quelques indications que je vous ai données, que les diverses fermentations du glucose sont des phénomènes très voisins les uns des autres au point de vue chimique. Il est possible de les réunir dans un même schéma général. J'adopterai, peu modifié, celui proposé par Fernbach (21).

Dans tous les cas, au début, il y aurait une fermentation pyruvique. Cette fermentation a été du reste observée isolément par Aubel (39). L'acide pyruvique, par réduction directe, donnerait l'acide lactique et, éventuellement, l'acide propionique. A sa formation serait liée, en général, celle de la glycérine. Par décarboxylation il fournirait l'acétaldéhyde d'où dériveraient, par réduction ou aldolisation, tous les produits des fermentations alcoolique, butylèneglycolique, butylique, butyrique et acétonique. (Voir le schéma, page 1103).

On peut concevoir que ces divers processus sont voisins au point de vue chimique mais existent indépendamment les uns des autres. Un ferment alcoolique produirait de l'acide pyruvique, de l'aldéhyde et de l'alcool, mais jamais, même à l'état naissant, ne fournirait les produits caractéristiques des autres fermentations, tels, par exemple, que l'acétylméthylcarbinol ou l'acétone. Chaque fermentation constituerait un processus spécial de la dégradation du glucose.

A cette conception, qui est la plus ancienne, on peut, à titre d'hypothèse, en opposer une autre d'après laquelle toute cellule ferait subir au glucose les dislocations principales inscrites dans ce schéma. Elle donnerait toujours les mêmes produits intermédiaires, acide pyruvique, aldéhyde, aldol, acides β-oxybutyrique ou α-crotonique, acétylméthylcarbinol ou 2.3-butylèneglycol. Dans un organisme dans lequel les différentes réactions biologiques seraient

Glucose

Glycérine

Ac. propionique ← Ac. lactique ⇄ Ac. pyruvique.

Alcool ⇄ Aldéhyde → Ac. acétique

Aldol   2.3-Butylèneglycol ⇄ Acétylméthylcarbinol

Alcool butylique → Ac. butyrique ⇄ Ac. β-oxybutyrique ⇄ Ac. acétylacétique   Diacetyle

Acétone

parfaitement équilibrées, ces produits disparaîtraient au fur et à mesure de leur formation et par, suite, resteraient invisibles. Ce serait le cas de la fermentation par combustion totale. Mais si cet équilibre était rompu, par la prédominance, par exemple, de certaines diastases, certains de ces produits intermédiaires ou de leurs dérivés d'oxydation ou de réduction s'accumuleraient dans le milieu de culture et pourraient y être décelés. Nous serions alors en présence de fermentations classiques, telles que les fermentations lactique, alcoolique, butylèneglycolique, butylique et autres, dont, très probablement, certaines sont encore inconnues. Dans tous les cas, au point de vue physiologique, le phénomène serait essentiellement le même. Il y aurait seulement des différences quantitatives masquant l'unité profonde du fonctionnement cellulaire.

Rien ne permet, actuellement, de prouver le bien-fondé de cette manière de voir, qui reste une simple hypothèse. Je voudrais cependant, en quelques mots, montrer qu'elle repose sur des bases expérimentales aussi solides que la conception à laquelle elle s'oppose.

Nos idées, sur le mécanisme des fermentations, se sont surtout formées d'après l'étude des fermentations pures typiques, telles que la fermentation alcoolique, qui sont les seules intéressantes au point de vue industriel, et qui, par suite, sont les mieux connues. Mais, quand on envisage l'ensemble du monde microbien, il faut reconnaître que de telles fermentations sont l'exception. La règle presque constante, c'est la fermentation mixte. Je ne citerai que quelques exemples. Tous les microbes du groupe si important du B. coli, fournissent de l'acide lactique, de l'alcool et de l'acide succinique. Ceux du groupe du B. lactis aerogenes, si fréquents dans la nature, produisent une fermentation lactique, alcoolique et butylèneglycolique. Je citerai encore certains B. subtilis qui, à côté de quantités importantes de 2.3-butylèneglycol et d'acétylméthylcarbinol donnent naissance à des traces d'acétone.

D'autre part, même des ferments types bien caractérisés, peuvent fournir, en certains cas, des produits d'autres fermentations. Tels le ferment acétique et la levure, producteurs d'acétylméthylcarbinol (36) (38).

L'hypothèse d'après laquelle les diverses fermentations du glucose ne seraient que les aspects divers d'un même phénomène est donc plausible. Mais on doit se demander, alors, quel est ce phénomène. C'est évidemment celui de la dégradation du glucose. Mais c'est aussi celui de la construction des substances cellulaires. On peut concevoir que ces produits intermédiaires, l'acide pyruvique, l'aldéhyde, l'acide β-oxybutyrique et l'acétylméthylcarbinol ou leurs dérivés, seraient les matières premières de la synthèse organique. Les dernières de ces substances, possédant quatre atomes de carbone, caractériseraient déjà les premiers stades de cette synthèse.

BIBLIOGRAPHIE

1. MAZÉ, *Ann. I. Pasteur*, 1902, p. 433. — BUCHNER et MEISENHEIMER, *D. ch. G.*, 1901, t. **37**, p. 417-428; 1905, t. **38**, p. 620-630; 1906, t. **39**, p. 3201.

2. Voir bibliographie dans l'article de FERNBACH et SCHOEN du 10 juillet 1911, *Annales de brasserie et de distillerie.*

3. PASTEUR, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1860, t. **58**, p. 330.

4. BUCHNER et MEISENHEIMER, déjà cité n° 1.

5. FERNBACH et SCHOEN, *C. R. de la Soc. de Biologie*, 21 juillet 1923.

6. J. LABORDE, *Thèse*, Paris, 1896, cité par DUCLAUX, *Traité de microbiologie*, t. **111**, p. 698. — MAZÉ, *Ann. I. Pasteur*, 1902, p. 433; *C. R..*, 1913, p. 1101. — MEISSNER, *Ann. brasserie et distillerie*, 1906, p. 251. — KAYSER, *Ann. brasserie et distillerie*, 10 et 25 février 1924.

7. BUCHNER et MEISENHEIMER, *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 1773; t. **47**, p. 1633.

8. NEUBERG, Conférence faite en septembre 1922, d'après *Ann. brasserie et distillerie*, mars 1923, p. 228.

9. G. BERTRAND, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1904, t. **3**, p. 181. — BUCHNER et MEISENHEIMER, déjà cité n° 7. — FISCHER et TAUBE, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 1503.

10. NEUBAUER et FROMHERZ, *Zeitschr. f. physiol. Chemie*, 1910, t. **70**, p. 326.

11. NEUBERG et HILDESHEIMER, *Biochem. Zeitschr.*, 1911, t. **31**, p. 170. — NEUBERG et KARCZAG, *Biochem. Zeitschr.*, 1911, t. **37**, p. 60; t. **37**, p. 68 et 76.

12. FERNBACH et SCHOEN, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 77.

13. MAZÉ et RUOT, *C. R. Soc. de Biologie*, 1917, t. **80**, p. 336. — MAZÉ, *C. R. Soc. de Biologie*, 1918, t. **81**, p. 1150. — KAYSER, déjà cité n° 6.

14. REY-PAILHADE, C. *R.*, 1888, t. **106**, p. 1683; 1888, t. **107**, p. 43. — LINTNER et LIEBIG, *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, 1911, t. **72**, p. 449; 1913, t. **88**, p. 109. — LINTNER et LUERS, *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, 1913, t. **88**, p. 122.

15. KOSTYTSCHEW et HUBBENET, *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, 1912, t. **79**, p. 359.

16. NEUBERG et STEENBOCK, *Biochem. Zeitschr.*, 1913, t. **52**, p. 394. — NEUBERG et WELDE, *Biochem. Zeitsch.*, 1914, t. **67**, p. 104.

17. SCHUTZENBERGER et DESTREM, *C. R.* 1879, t. **88**, p. 593.

18. ROESER, *Ann. I. Pasteur*, 1893, t. **7**, p. 41.

19. TRILLAT et SAUTON, *C. R.*, 1908, t. **146**, p. 906.

20. KOSTYTSCHEW, *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 1912, t. **79**, p. 130.

21. FERNBACH, *Annales de Brasserie et de Distillerie*, 1924, t. **23**, p. 145.

22. MULLER-THURGAU et OSTERWALDER, *Landw. Jahrbuch der Schweiz.*, 1914, t. **28**, p. 480; et 1915, t. **29**, p. 408. — CONNSTEIN et LUEDEKE, *D. ch. G.*, 1919, t. **52**, p. 1385.

23. NEUBERG et ELSA REINFURTH, *Biochem. Zeitschr.*, 1918, t. **89**, p. 365.

24. EOFF, LINDNER et BEYER, *Ann. Brasserie et Distillerie*, 1920, t. **18**, p. 179.

25. NEUBERG et HIRCH, *Biochem. Zeitschr.*, 1919, t. **96**, p. 175; et 1919, t. **98**, p. 141.

26. SCHARDINGER, *Centralblalt f. Babt.* (II A), 1905, t. **14**, p. 772. — BRÉAUDAT, *Ann. I. Pasteur*, 1906, t. **20**, p. 871.

27. FERNBACH et STRANGE, *Journ. Soc. of. Chem. Industry*, 15 juillet 1912.

28. BERTHELOT et E. OSSART, *C. R.*, 1921, p. 792.

29. LEMOIGNE, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 1761; et 1921, t. **178**, p. 1329.

30. BUCHNER et MEISENHEIMER, *D. ch. G.*, 1908.

31. M[lle] OSSART, *Thèse* de Paris, 1921.

32. SMEDLEY et LUBRZINSKA, *Biochem. Journal*, 1913, t. **7**, p. 372.

33. NEUBERG et ARINSTEIN, *Biochem. Zeitschr.*, 1921, t. **117**, p. 269.

34. NEUBERG, *Biochem. Zeitschr.*, 1912, t. **43**, p. 491.

35. NEUBERG, NORD et WOLF, *Biochem. Zeitschr.*, 1920, t. **112**, p. 144.

36. LEMOIGNE, *Ann. I. Pasteur*, 1913, t. **27**, p. 881. — LEMOIGNE, *C. R.*, 8 octobre 1923, p. 652.

37. HARDEN et NORRIS, *Proceedings of the Royal Soc.*, 1912, p. 492.

38. NEUBERG et REINFURTH, *Biochem. Zeitschr.*, 1923, t. **143**, p. 553.

39. AUBEL, *C. R.*, 1925, t. **179**.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 JUILLET 1925.

Présidence de M. G. ANDRÉ, *ancien président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. LÔMULLER et TSOÏ-NAÏ-CHOW.

Est présenté et nommé membre titulaire :

M. le Dr Julien Flatau, 46, rue Matejki, à Poznan (Pologne).

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Contribution à l'étude de la stéréoisomérie géométrique dans la série cyclohexanique, thèse pour le doctorat ès sciences, de M. Pierre BEDOS.

La discontinuidad fisica de la materia, de P. Ignacio Puig.

Un pli cacheté a été déposé par M. Emile André, à la date du 24 juillet 1925.

M. le Président salue MM. les professeurs EKELEY et PATTERSON, présents à la séance.

Sur les complexes iodostanniques.

MM. AUGER et KARANTASSIS ont obtenu à l'état cristallisé les complexes du type SnI^6M^2 qu'on n'avait pu réaliser jusqu'ici. Les sels de Cs et de Rb sont noirs, cubiques; ils se décomposent aussitôt en présence d'eau. La solution de I^4Sn dans IH aqueux contient un oxyiodure qui se sépare en aiguilles jaunes par chauffage de la solution, mais qu'ils n'ont pu isoler à l'état pur. Les sels $SnBr^6(NH^4)^2$ et $SnBr^6K^2$, obtenus par cristallisation de leur solution en présence de IH, se présentent sous la forme d'octaèdres orangés, renfermant de l'iode, mélange des sels isomorphes de l'iodure et du bromure stannique $Sn(Br.I)^6M^2$.

L'iodure stanneux fournit avec les iodures de Rb et de Cs des complexes cristallisés en aiguilles du type connu SnI^4M^2, mais avec IRb on a, en outre, préparé un complexe cristallisé en octaèdres jaune foncé de composition Sn^2I^5Rb.

Sur quelques propriétés de l'iodure stanneux.

M. Freundler et Mlle Laurent ont complété par l'analyse et l'étude du processus d'oxydation photochimique, la note préliminaire qu'ils ont publiée l'an dernier sur l'iodure stanneux (*C. R.*, t. **179**, p. 1049).

Ils ont établi, depuis lors, que les différences observées en milieu sodique et potassique sont liées à la non-existence de complexes iodostanneux sodiques et à l'existence d'un complexe potassique, d'ailleurs connu depuis longtemps. D'autre part, MM. Auger et Karantassis ont prouvé qu'il n'existe de complexe iodostannique ni avec le sodium, ni avec le potassium.

Ces recherches sont poursuivies de part et d'autre et d'un commun accord avec le rubidium et le césium. D'ores et déjà, l'un des iodostannites de rubidium isolés par MM. Auger et Karantassis, se montre doué des propriétés chimiques et photochimiqnes qui caractérisent à certaines époques la partie minérale du complexe iodé des *L. flexicaulis* (volatilité de l'étain, fixité de l'iode).

Se basant sur ce fait, ainsi que sur diverses notions d'ordre biologique (concentration spécifique, rôle et propriétés des matières de réserve, etc.), les auteurs estiment pouvoir considérer l'iodure de rubidium comme la forme normale de combinaison de l'iode, non seulement chez le *L. flexicaulis*, mais aussi chez certains végétaux aériens dont l'évolution complète (2 ans au plus), comporte la formation temporaire d'organes et de matières de réserve. Les propriétés élémentaires de l'iodure de rubidium, notamment la photovoltaïcité de l'iode et la radioactivité faible du rubidium doivent se retrouver aussi bien dans le complexe de l'algue que dans les iodostannites de rubidium, sous cette réserve que les deux effets des deux actions pourront être modifiés dans le premier cas, en raison de la dissimulation partielle (absence d'ionisation) qui résulte de l'association de l'iodure complexe avec la matière azotée.

Contribution à l'étude de la corrosion de l'aluminium.

M. Xavier Waché a étudié l'influence de la structure du métal sur la vitesse de dissolution de l'aluminium commercial dans l'acide chlorhydrique.

La méthode utilisée consiste à déterminer à l'aide du dégagement gazeux la vitesse de dissolution par unité de surface, pour une température et une concentration d'acide déterminées. On donne à l'échantillon étudié la forme d'un cube; une masse de 70 à 80 milligrammes suffit. L'échantillon gardant sa forme cubique pendant la plus grande partie de l'expérience, on peut écrire, à un instant t :

$$\frac{dv}{dt} = k(V - v)^{2/3}$$

V désignant le volume d'hydrogène dégagé après dissolution complète et v le volume d'hydrogène dégagé au temps t.

Par intégration il vient :

$$K = \frac{\sqrt[3]{V - v_1} - \sqrt[3]{V - v_2}}{t_2 - t_1}$$

K est, à un coefficient constant près, la vitesse de dégagement d'H^2 par unité de surface du métal, et sert à caractériser la vitesse de dissolution.

La concordance des résultats obtenus sur des tôles d'aluminium est très satisfaisante. Ainsi, les valeurs obtenues avec une tôle d'aluminium (Si 0,70 pour cent; Fe 0,68 pour cent), après recuit, ont été :

1.03 ;	1.03 ;	1.08 ;	1.08 ;	1.08
1.08 ;	1.09 ;	1.05 ;	1.01 ;	1.05

(HCl 2,52 *n* ; temp. d'att., 18°4)

Appliquée à l'étude de lingots d'aluminium, la méthode précédente donne des résultats moins satisfaisants. Dans chaque expérience, on obtient bien une valeur de K sensiblement constante, comme dans le cas de tôles d'aluminium; mais si l'on répète l'expérience sur plusieurs échantillons prélevés dans un même lingot, on obtient des valeurs de K nettement différentes les unes des autres. Il résulte des expériences faites que, à teneurs égales en impuretés (Fe, Si), la vitesse de dissolution est d'autant plus grande que la solidification du métal fondu est elle-même plus rapide, et que pour cette seule raison elle peut varier dans le rapport de 1 à 5.

L'étude micrographique montre que les impuretés qui n'entrent pas en solution solide se répartissent en formant un réseau dont la trame est d'autant plus serrée que la vitesse de solidification est plus grande; la vitesse de dissolution croît donc avec le nombre de cellules électrolytiques constituées par les impuretés d'un côté, par le métal, de l'autre.

Une partie du silicium entrant en solution solide dans l'aluminium, l'augmentation de la vitesse de solidification entraîne en même temps une augmentation de l'hétérogénéité chimique de la solution solide, et, par suite de la vitesse de dissolution. L'expérience montre que le recuit, en homogénisant la solution solide, diminue la vitesse de dissolution.

L'auteur conclut en rappelant qu'un grand nombre de recherches ont été faites sur la corrosion sans tenir compte de la structure du métal; les expériences précédentes prouvent que dans certains cas ce dernier facteur peut être de beaucoup le plus important.

A la suite de cette communication M. Ducru fait observer que la composition de l'aluminium étudié, dans lequel on n'a dosé que le silicium et le fer, n'est peut-être pas connue avec une précision suffisante. Il aurait peut-être été bon que le métal employé ait fait l'objet d'une analyse très complète.

Sur la constante d'hydrolyse du sucre.

Mlle A. CHAUDUN, en son nom et en celui de M. H. COLIN, expose ce qui suit :

Les recherches les plus récentes sur l'hydrolyse du saccharose par les acides montrent que, contrairement à ce qu'on avait cru jusqu'alors, le rapport $k = \frac{\frac{dx}{dt}}{a - x}$ de la vitesse d'inversion au poids de saccharose non transformé dépend de la concentration initiale, a, du saccharose.

Pour faire disparaître cette complication, certains auteurs proposent de remplacer la constante k par la quantité $k \frac{V - v}{V}$, V étant le volume de la solution et v celui du saccharose dissous, ce qui revient à substituer, dans les calculs, à la concentration telle qu'on l'envisage habituellement, l'activité ou concentration rapportée au volume d'eau libre.

Une telle correction est illusoire ; l'expérience prouve, en effet, que le quotient $\frac{ka}{ka'}$ $(a > a')$ dépend de l'acide employé ; il est plus grand que 1, autrement dit, k augmente avec la teneur en sucre pour les acides forts (HCl, HBr, CCl^3COOH, SO^4H^2, HOOC-COOH) ; au contraire, $\frac{ka}{ka'}$ est inférieur à 1 dans le cas des acides faibles (H.COOH, CH^3.COOH) et k est fonction décroissante de a. La substitution de l'activité à la concentration ne saurait donc restituer à k, pour chaque acide, une valeur indépendante de a, le facteur $\frac{V - v}{V}$ étant le même, quelle que soit la nature du catalyseur.

Sur le phényléthinyldiphénylcarbinol.

MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE ont publié précédemment au *Bulletin de la Société chimique* les résultats obtenus dans l'étude de ce composé et de ses dérivés en collaboration avec M. Mackall [(4), 1923, t. **33**, p. 934] puis avec M. Blatt [(4), t. **35**, 1924, p. 1412)]. Ces recherches ont été poursuivies et des faits nouveaux ont été observés.

En collaboration avec M. A. S. HOUGTON. — Les éthers-sels du carbinol ont été préparés par l'action du sel d'argent correspondant sur l'éther chlorhydrique $(C^6H^5)(C^6H^5)(C^6H^5\text{-}C{\equiv}C)CCl$:

Ether acétique	Fus.	91°
— propionique	—	83
— butyrique	—	72
— benzoïque	—	96

Ces corps sont hydrolysés par les alcalis en redonnant le car-

binol initial. Les alcools déplacent l'acide et fournissent l'éther oxyde correspondant.

Deux hydrocarbures, l'un blanc, F. inst. 175°, l'autre jaune, F. inst. 245°, ont été obtenus dans l'action des métaux sur l'éther chlorhydrique. Les mêmes corps s'obtiennent aussi dans l'action de l'iodure de sodium sur le même éther chlorhydrique.

L'hydrocarbure blanc a été étudié en premier lieu. Sa formule correspond à une molécule formée par doublement du radical libre;

$$\begin{matrix} C^6H^5 \searrow \\ C^6H^5 - \!\!\!> C- \\ C^6H^5\text{-}C{\equiv}C \nearrow \end{matrix}$$

mais, contrairement à ce qu'aurait pu faire supposer l'étroite analogie des autres dérivés avec les dérivés correspondants du triphénylméthyle, la molécule double ne paraît avoir aucune tendance à se dissocier en deux radicaux libres : ce point particulier fait d'ailleurs l'objet d'études en cours. A la vérité, le corps se transforme bien sous l'influence de la chaleur en un autre composé jaune, le même que celui obtenu simultanément dans la préparation, mais on n'a pas observé d'équilibre entre les deux corps en solution, et le composé jaune ne paraît pas être un radical libre.

En collaboration avec M. P. M. Dean. — L'éther chlorhydrique perd très facilement, sous l'influence de la chaleur, une molécule d'acide chlorhydrique, en donnant naissance à un hydrocarbure, F. inst. 331°, qui possède une belle couleur rouge rubis et dont les solutions présentent une magnifique fluorescence jaune. La formule de ce corps correspond à une molécule formée par le doublement du radical bivalent :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \searrow \\ \quad > C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \nearrow \quad | \qquad\quad | \end{matrix}$$

Ainsi que pouvait le faire prévoir sa coloration intense, cet hydrocarbure offre les caractères d'une « non-saturation » très accentuée : il se combine énergiquement au bromé (4 atomes), ses solutions fixent rapidement l'oxygène libre, à la lumière, en se décolorant et perdant toute fluorescence.

Le produit de l'autoxydation est un composé blanc, F. inst. 184°. Dès la température de 160° ce corps subit une transformation intéressante : il rougit peu à peu, la coloration augmente quand la température s'élève et à la fusion la coloration est très intense. Si l'on continue à chauffer le liquide se prend en une masse qui ne subit de nouveau la fusion que vers la température de 285°. Le corps apparu pendant ce chauffage présente les caractères de l'hydrocarbure initial.

Dans la préparation de l'hydrocarbure rouge on obtient comme corps accessoire des cristaux jaunes fondant vers 447°.

Une particularité curieuse de cette série de corps est la peu banale élévation des températures de fusion des corps. Alors que le point de fusion le plus élevé, qui, à notre connaissance, ait été signalé, était celui de l'oxamide (F. 418°), nous avons observé la

fusion vers 447° du composé ci-dessus, celle vers 460° de l'un des dérivés bromés et enfin celle vers 500° (cinq cents degrés) d'un autre dérivé bromé. A ces températures, les techniques habituelles de détermination sont inutilisables : par exemple, le bronze du bloc Maquenne s'oxyde rapidement et l'oxyde de cuivre brûle la matière.

Il nous semble utile de mettre au point une technique spéciale pour parvenir à effectuer avec précision ces déterminations, car ces corps fondent très nettement, et, fait inattendu, ne paraissent pas sensiblement altérés par la fusion : ainsi, *le dernier corps, fondu vers 500°, se solidifie en beaux cristaux, malgré que, pour le fondre, on ait dû le porter à la température du rouge naissant.*

Sur la préparation des éthers.

M. Wahl signale que dans une récente publication sur la préparation des éthers (*Bull.*, juin 1925, p. 717) il a donné une méthode d'obtention de la diformine en indiquant qu'on n'avait pas encore décrit la triformine. Or, M. van Romburgh vient de l'informer qu'il a obtenu ce composé dès 1881 et l'a décrit dans la *Zeit. phys. f. Ch.*, t. **70**, 1909. Toutefois la triformine ne se trouve mentionnée ni dans les tables des Kohlenstoffverbindungen de Richter ni dans la nouvelle édition du Beilstein de 1920.

Sur la synthèse de l'éphédrine.

MM. Fourneau et Torres exposent ce qui suit :

En faisant agir la méthylamine sur la bromopropiophénone $C^6H^5.CO.CHBr.CH^3$ puis en réduisant l'aminocétone obtenue, MM. Fourneau et Kanao avaient isolé une base de P. F. 117° et un chlorhydrate de P. F. 190°. Le premier point de fusion est celui de la pseudo-éphédrine racémique, dont la synthèse avait déjà été réalisée de plusieurs manières, en particulier par Späth. Ce dernier attribuait au chlorhydrate de la pseudo-éphédrine le P. F. 161°. Dans leur mise au point de la question de l'éphédrine MM. Fourneau et Kanao avaient cru devoir rectifier le chiffre donné par Späth et le remplacer par 190°. Or, après avoir refait des expériences méticuleuses, Späth — dans un mémoire récent — maintient ses chiffres, et on peut désormais les admettre comme définitifs. Pour quelle raison MM. Fourneau et Kanao et, avant eux, Eberhardt, ont-ils trouvé un P. F. approchant 190°? C'est ce que M. Fourneau a cherché à établir en collaboration avec M. Torres.

En réalité, au cours de la réduction de la méthylaminopropiophénone, il se fait deux bases : l'une fond à 117°, tandis que son chlorhydrate fond à 161° : c'est la pseudo-éphédrine; l'autre fond vers 60° et son chlorhydrate fond vers 190° — ce devrait être l'éphédrine racémique — on verra que là encore il y a incertitude.

Quoi qu'il en soit voici ce qui se passe.

Ce mélange des deux bases distille à point fixe et cristallise par refroidissement. Par recristallisation dans l'éther de pétrole on obtient une base fondant à 117°. Mais si, au lieu de purifier le mélange des bases, on purifie par l'alcool absolu le mélange des

chlorhydrates on isole, après une ou deux cristallisations, un sel fondant à 190°.

En un mot la base la moins soluble de P. F. 117° correspond au chlorhydrate le plus soluble de P. F. 164°. Par contre, la base provenant du chlorhydrate le moins soluble reste entièrement dans les eaux-mères de cristallisation des bases, et, naturellement, en traitant ces eaux-mères par l'acide chlorhydrique et en faisant recristalliser le chlorhydrate obtenu on préparait toujours, sans la moindre peine, le sel fondant à 190° (la base correspondante fond, on l'a vu, à 60°).

Cette base devrait nécessairement être l'éphédrine racémique comme il a déjà été dit (voir la question de l'éphédrine, *Bull. Soc. chim.*, 1925, n° de janvier), mais d'après Späth l'éphédrine synthétique fond à 70°. La question, qui paraissait simple, se complique donc. Or, en faisant agir la méthylamine sur la chlorhydrine $C^6H^5CHOH.CHCl.CH^3$, Fourneau et Puyal avaient déjà isolé une base fondant à 60° dont le chlorhydrate plusieurs fois recristallisé fondait à 190° et serait, par conséquent, identique à l'amino-alcool préparé à partir de la β-bromopropiophénone. Comme la constitution de cette dernière ne peut faire de doute faut-il en conclure que la base de Fourneau et Puyal a la même constitution?

Mais une base possédant exactement les mêmes propriétés a été obtenue par Emde puis par Fourneau et Puyal en réduisant l'α-méthylaminopropiophénone : $\begin{array}{l}C^6H^5CH.CO.CH^3\\ \quad\; | \\ \;\; HNCH^3\end{array}$ préparée en partant de l'α-bromopropiophénone correspondante. Si l'identité de ces aminoalcools est établie il y a là des anomalies difficilement explicables, soit que la constitution des matières premières n'est pas celle que l'on croit, soit que l'action de la méthylamine sur les bromopropiophénones ou la réduction des aminoacétones s'accompagne de transposition. L'étude de ces anomalies, entreprise par MM. Fourneau et Torres, fera l'objet d'une publication dans le *Bulletin*. De son côté, M. Späth annonce qu'il s'occupe également de la question et elle ne peut tarder à être éclaircie.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 10 JUILLET 1925.

Présidence de M. GRIGNARD, *président*.

MM. LOCQUIN et LEERS font part des recherches synthétiques qu'ils ont effectuées à partir de l'*α.α-diméthylcyclopentanone* (I). Cette cétone a été préparée avec le concours de M. ELGHOZY par une succession de nombreuses réactions déjà signalées par M. Blanc (*Bull. Soc. chim.* (4), 1908, t. **3**, p. 286 et 778).

Traitée par l'amidure de sodium, puis par l'acétylène suivant le mode opératoire antérieurement appliqué à d'autres cétones (Loc-

quin et Sung, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 597) elle conduit au *diméthyl-cyclopentanol-acétylène* (II) (Eb. = 169-172° à P. ord.). Ce nouvel alcool acétylénique, hydraté au moyen du sulfate mercurique, donne aisément l'*α-hydroxycétone* (III) (Eb. = 96-98° sous 16 mm. : semicarbazone fondant à 231°). Sous l'action de CH^3MgI cette nouvelle cétone hydroxylée fournit à son tour le *glycol bitertiaire* (IV) bouillant de 107 à 112° (vers 110°) sous 12 mm.

Or, parmi les différents produits auxquels peut conduire la déshydratation de cette dernière pinacone semicyclique, figure la pinacoline (V) qui résulterait de la migration d'un des groupements CH^3 de l'extrémité du chaînon extérieur au noyau.

Ces diverses transformations peuvent être schématisées de la manière suivante :

CO, CH^2, CH^2, CH^3-C-CH^3, CH^2 (I) + CH≡CH ⟶ C-OH, CH^2, CH^2, CH^3-C-CH^3, C≡CH, CH^2 (II) + H^2O ⟶ C-OH, CH^2, CH^2, CH^3-C-CH^3, CO-CH^3, CH^2 (III)

+ CH^3MgI ⟶ C-OH, CH^2, CH^2, CH^3-C-CH^3, $C<{OH \atop CH^3}$-CH^3, CH^2 (IV) par transposition pinacolique ⟶ C-CH^3, CH^2, CH^2, CH^3-C-CH^3, CO-CH^3, CH^2 (V)

L'obtention de cette pinacoline (V) serait particulièrement intéressante en ce sens qu'elle permet d'entrevoir la possibilité de réaliser ainsi très simplement une synthèse totale du camphre.

Malheureusement la difficulté d'avoir de l'α.α-diméthylcyclopentanone en quantité suffisante pour effectuer toutes les réactions voulues n'a pas permis à MM. Locquin, Leers et Elghozy d'aller jusqu'au bout de leur tentative qu'ils reprendront dès qu'ils auront en mains la matière première nécessaire.

Ils font remarquer à ce sujet que le *diméthylcyanosuccinate d'éthyle* $(CH^3)^2=C<{COOC^2H^5 \atop CH(CN-COOC^2H^5}$ (qui constitue un des composés par lesquels on passe pour arriver à l'acide α.α-diméthyladipique dont on dérive ensuite l'α.α-diméthylcyclopentanone) bout à 136° sous 11 mm. et non de 160 à 170° sous 15 mm. comme l'avaient signalé Bonn et Sprangling (*Journ. chem. Soc.*, t. **75**, p. 854).

Il convient, d'autre part, de mentionner que par application de la méthode déjà employée avec succès par MM. Sabatier et Mailhe (*C. R.*, 1914, t. **158**, p. 985) dans la préparation de la cyclopentanone, l'α.α-diméthylcyclopentanone s'obtient avec un rendement de plus de 50 0/0 quand on fait passer, en les entraînant par un cou-

rant de gaz carbonique, les vapeurs de l'acide α.α-diméthyladipique sur de l'oxyde manganeux chauffé à 350-360°.

Sur la coupure cétonique des alcools tertiaires.

Continuant leurs études sur la coupure des alcools tertiaires, MM. Grignard et Chambret ont reconnu qu'en les faisant passer dans un tube de verre, rempli de laine de verre et chauffé vers 600°, ils donnent lieu, chaque fois, à une coupure cétonique abondante, accompagnée d'une déshydratation généralement faible.

Quand les cétones de coupure sont assez lourdes, on peut opérer avantageusement dans le vide. La réaction s'effectue alors à température plus basse (400-500°), la pyrogénation de la cétone est moindre et le rendement augmente de 15 à 30 0/0.

Voici les résultats obtenus :

Alcools γ-éthyléniques :

Méthylbutyl γ-buténylcarbinol (P.E. 95° sous 15 millim.) → 20 à 30 0/0 d'allylacétone.
Méthylbenzyl γ-buténylcarbinol (P. E. 142° sous 16 millim.) → 50 à 60 0/0 d'allylacétone.
Méthylphényl γ-buténylcarbinol (P. E. 121°-123° sous 11 mm). → 50 0/0 d'acétophénone.
Méthylbutyl γ-penténylcarbinol (P. E. 101°-102° sous 11 millim.) 50 0/0 de crotonylacétone.
Méthylbenzyl γ-penténylcarbinol (P. E. 148°-149° sous 11 millim.) 50 à 60 0/0 de crotonylacétone.
Méthylphényl γ-penténylcarbinol (P. E. 137°-139° sous 12mm,5) 50 à 60 0/0 d'acétophénone.

Alcools β-éthyléniques :

Allylméthylpropylcarbinol → 50 0/0 de méthylpropylcétone (60 à 65 0/0 à 500° sous 160 millim.).
Allylméthylbenzylcarbinol (P. E. 125°-128° sous 12mm,5) → 90 0/0 de méthylbenzylcétone à 400°-450° sous 30 millim. (60 0/0 à la pression ordinaire).
Allylméthylphénylcarbinol → 80 0/0 d'acétophénone.
Crotonylméthylbutylcarbinol (P. E. 87°-88° sous 17mm,5) → 30 0/0 de méthylbutylcétone.
Crotonylméthylbenzylcarbinol (P. E. 127°-128° sous 10 millim.) 90 0/0 de méthylbenzylcétone à 400° sous 30 millim.
Crotonylméthylphénylcarbinol (P. E. 95°-96° sous 2 millim.) 80 0/0 d'acétophénone.

Alcools saturés :

Dibutylméthylcarbinol (P. E. 87°-88° sous 10 millim.) 30 0/0 de méthylbutylcétone.
Diméthylbenzylcarbinol → 60 0/0 d'acétone + toluène.
Diméthylphénylcarbinol → 80 0/0 d'acétophénone.
Ethylpropylbutylcarbinol (P. E. 94°-95° sous 21 millim.), donne sans doute un mélange de cétones.

L'examen de ce tableau permet de comparer les « capacités affinitaires » des différents radicaux.

On en déduit pour ce genre de réaction le classement suivant :

$$C^6H^5 > CH^3$$

Radical γ-éthylénique > radical benzylé ou gras (sauf CH^3) > radical β-éthylénique.

Sur la constitution des alcoylpulégènes.

MM. Grignard et Savard en faisant une étude quantitative des produits d'oxydation de la pulégone par l'ozone, par dosage, d'une part, de l'acétone, et d'autre part, du formol et de l'acide formique, ont trouvé que cette cétone était un mélange de deux formes I et II.

CH^3 — CH < (CH^2—CH^2) (CH^2—CO) > CH — CH^3-C=CH^2

(I) Forme α (isopulégone).

CH^3 — CH < (CH^2—CH^2) (CH^2—CO) > C = CH^3-C-CH^3

(II) Forme β (pulégone).

La forme α existe dans la proportion de 15 à 18 0/0.

L'action des organomagnésiens sur la pulégone donne naissance à des alcoylpulégols qui sont constitués par un mélange des 2 formes correspondantes α et β, en proportion identique à celle du corps primitif.

Les alcoylpulégènes, préparés par déshydratation des alcoylpulégols, ont été examinés pareillement au point de vue de la constitution.

L'étude a porté sur les dérivés suivants : méthylpulégène, propylpulégène, butylpulégène, isopropylpulégène, et a donné, suivant les cas, des quantités variables des formes α et β dont la somme ne dépasse pas sensiblement 100, ce qui conduit à admettre une déshydration dans le noyau.

En particulier, dans le méthylpulégène, la forme α est prépondérante (68 0/0) et devra être représentée par la formule III :

CH^3 — CH < (CH^2—CH^2) (CH^2—C-CH^3) > C (4) — CH^3-C=CH^2

(III)

CH^3 — CH < (CH^2—CH^2) (CH^2—CO-CH^3) ; CH^2—$COOH$

(IV)

qui s'accorde avec l'obtention, par ozonisation, de l'acide cétonique de formule IV (Rupe, *D. ch. G.*, 1912, p. 1528).

Il se forme transitoirement, entre les atomes de carbone 1 et 8, une dicétone α qui, par oxydation subséquente, conduit à l'acide cétonique obtenu par Rupe.

Dans le cas de l'isopropylpulégène la forme β peut être représentée par la formule (V) :

```
          CH3                                  CH3
           |                                    |
           CH                                   CH
         /    \                               /    \
     CH2        CH                        CH2        COOH
      |         ||        CH3              |
     CH2        C-CH <                    CH2
         \    /           CH3                 \
           C                                    COOH
           ||
     CH3 - C - CH3
          (V)                                  (VI)
```

En effet, par ozonisation on a obtenu l'acide α-méthylglutarique (P. F. 77°) (VI) et on a vérifié que celui-ci ne résulte pas de l'oxydation par l'ozone de l'acide cétonique de Rupe.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 2 JUILLET 1925.

Présidence de M. Carrière, *président*.

M. E. Canals et Mlle P. Gombert, ont poursuivi les recherches sur le rôle du magnésium dans l'action hydrolysante de la sucrase, recherches déjà amorcées par l'un d'eux.

En utilisant une sucrase, obtenue par autolyse de la levure de bière, précipitation par l'alcool, dessiccation à 35° et dans le vide partiel et conservation pendant quelques mois à l'obscurité et à l'abri de l'humidité, les résultats ont été très nets : le magnésium se montre un élément actif dans le pouvoir hydrolysant de l'enzyme.

En effet, on peut faire perdre une certaine quantité de magnésium à la sucrase par reprécipitation à l'alcool (1). Le produit ainsi obtenu possède un pouvoir diastasique plus faible que la sucrase originelle; mais en lui ajoutant une certaine proportion de Mg, l'enzyme récupère une partie de son activité.

Voici quelques résultats :

(1) E. Canals, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, t. 31, p. 921; (4), 1922, t. 31, p. 1333.

1 HEURE. ÉTUVE A 35°.

	P_H	Rotation initiale	Rotation finale	Saccharose hydrolysé 0/0
Sucrase originelle Mg = 8mgr,2 par gr. de produit	6,1	12°20′	8°50′	1,96
	4,05	11,30	3,6	4,70
	3,8	11,16	2,58	4,64
	3,65	10,50	3,10	4,84
Sucrase reprécipitée Mg = 6mgr	7,0	12°30′	11°50′	0,36
	4,4	11,30	9,50	0,92
	3,8	11,22	9,20	1,13
	3,7	11,10	9,10	1,11
Sucrase reprécipitée + $Mg(SO^4Mg)$ Mg = 6mgr + 2mgr	7,1	12°30′	11°40′	0,48
	4,2	11,40	9,10	1,39
	3,8	11,20	8,30	1,60
	3,7	11,10	8,40	1,39

Ces recherches sont poursuivies.

En soumettant des mycéliums broyés d'Aspergillus Niger à l'action d'un courant électrique continu, sous de faibles voltages, MM. E. Canals et P. Suiffet ont pu constater que la sucrase que ce champignon laisse diffuser dans un milieu aqueux est sensible au courant électrique.

Les mycéliums, provenant d'une même culture, sont lavés, essorés, broyés, divisés en plusieurs parts égales et mis dans 10 fois leur poids d'eau distillée, puis soumis au courant électrique à des voltages différents à température constante 18°. Au bout d'une heure, les mycéliums sont recueillis, lavés, séchés à 35° et pulvérisés. A l'aide de ces poudres mycéliennes on prépare des solutions de sucrase dont on vérifie le pouvoir diastasique sur du saccharose à des P_H divers.

TABLEAU

Volts	Ampères	P_H	Pouvoir diastasique	Volts	Ampères	P_H	Pouvoir diastasique
			Sucre interv. mgr				Sucre interv. mgr
Non élec.	0	6,4	34	20 volts.	3 milli-amp.	6,4	42
		5,5	46			5,4	56
		4,6	116			4,5	72
		3,9	126			4	94
		3,8	106			3,6	102
1 volt...	1/10 milli-amp.	6,5	39			3,3	106
		5,5	112			2,8	98
		6	136	40 volts.	7,5 milli-amp.	6,4	60
		4,3	164			5,4	104
		3,9	172			4,4	118
		3,7	144			4	120
10 volts.	1/5 milli-amp.	6,6	64			3,4	122
		6,1	124			3	114
		5	162	80 volts.	16 milli-amp.	6,8	52
		4,5	160			5,8	90
		3,9	166			4,4	134
		3,6	165			4	»
						3,6	130

Ce tableau semble bien indiquer que sous une chute de potentiel de 20 volts, la sucrase d'aspergillus perd une partie de son pouvoir hydrolysant, tandis que des chutes plus faibles, 1 et 10 volts, exaltent ce pouvoir. Sous 40 et 80 volts, la sucrase ne paraît avoir subi aucune atteinte.

Les résultats gardent la même allure, avec des chutes de potentiel de 1, 10 et 20 volts, en maintenant le passage du courant pendant 6 heures.

MM. E. Canals et M. Mousseron ont continué leurs recherches sur la stabilité des émulsions gommeuses d'huile. Ils rappellent que lorsqu'on prend les tensions superficielles (compte-gouttes de Duclaux) des solutés gommeux (gomme arabique ou gomme adragante) dans le *milieu air*, on peut constater que la gomme arabique n'abaisse pas aussi fortement la tension superficielle de l'eau que la gomme adragante. Or, comme les solutés de gomme adragante donnent à viscosité voisine ou même inférieure une stabilité plus grande à l'émulsion d'huile que les solutés de gomme arabique, les auteurs avaient conclu à l'influence primordiale de la tension superficielle dans les conditions de stabilité des émulsions d'huile à base de gomme. En prenant les tensions superficielles

dans le *milieu huile*, les nombres donnés par la gomme adragante et la gomme arabique montrent des différences plus accentuées. En examinant la stabilité de diverses émulsions d'une même huile, obtenues avec des solutés de gomme de viscosités et de tensions superficielles sensiblement voisines, on obtient des résultats curieux. Ainsi :

	Tension superficielle	Viscosité	Densité	Hauteur des globules séparés par le repos					
				1 h.	2 h.	3 h.	7 h.	24 h.	48 h.
	dynes-cm					mm			
Soluté g. adragante.	52,4	16	1,002	0	0	0,5	1	2	3
— g. arabique..	47,1	15,4	1,058	2,5	3	4		5	7
— g. adragante.	60,3	7,1	1,001	séparation au bout de 10'					
— g. arabique..	54,6	9,2	1,030	3,5	3,5	4		6	7

Donc, dans les deux cas, il y a des différences très nettes dans la stabilité des émulsions ; mais alors que dans le premier cas c'est la gomme adragante qui communique une stabilité plus grande, c'est l'inverse dans le deuxième. Par addition de glycérine, on augmente la viscosité et on diminue la tension superficielle des solutions gommeuses ; on devrait donc obtenir avec ce mélange gommo-glycériné des émulsions plus stables ; or, s'il en est ainsi avec la gomme arabique, la gomme adragante, au contraire, voit son pouvoir émulsif diminuer :

	Tension superficielle	Viscosité	Densité	Hauteur des globules séparés par le repos			
				3 h	7 h.	24 h.	48 h.
	dynes-cm			mm			
G. adragante..............	52,4	16	1,002	0,5	1	2	3
G. adragante + glycérine..	35,6	26	1,058	2	3	6	7
				1 h.	2 h.	20 h.	40 h.
G. arabique...............	54,6	9,2	1,030	3,5	3,5	6	7
G. arabique + glycérine...	31,6	17,3	1,080	1,5	2	5	7

La viscosité et la tension superficielle ne paraissent donc pas être les deux seuls facteurs intervenant dans la stabilité des émulsions à base de gomme. Il est probable que les deux sortes de gomme communiquent la stabilité à l'émulsion de façon différente.

Un seul résultat s'est montré constant dans les expériences précitées : l'abaissement de la tension superficielle de l'eau par les deux sortes de gommes est en relation directe avec la petitesse des globules de l'émulsion. Les auteurs utilisent ce fait pour tenter un essai d'explication de la non stabilité de l'émulsion huile, gomme adragante et glycérine.

Études sur la désalbumination du plasma sanguin et des liquides albumineux. Note préliminaire.

M. P. Cristol expose l'état actuel de ses recherches sur la désalbumination à l'aide des acides suivants : trichloracétique, tungstique, phosphotungstique, molybdique, phosphomolybdique en usant d'acidités variables qui vont pour les quatre derniers des $p_H = 4,0$ à $p_H > 1,0$.

Si dans les filtrats ainsi obtenus on dose l'azote on a deux valeurs maxima dont l'une correspond au p_H le plus élevé et l'autre à l'acidité la plus forte. La valeur minimum est située au voisinage du $p_H = 1,0$.

Si l'on mesure la vitesse de filtration on a une vitesse minima pour une acidité faible, la vitesse s'accélère ensuite avec l'augmentation de l'acidité pour décroître finalement avec une acidité de $p_H > 1,0$.

L'allure du phénomène est la même si l'on s'adresse au volume 0/0 du filtrat finalement obtenu : on a un volume de filtrat minimum pour un $p_H > 1,0$ dans le cas de sérums normaux. (Le phénomène n'est pas aussi net pour les sérums d'urémiques riches en cholestérol et en lipides divers.)

M. Brun fait connaître les résultats nouveaux qu'il a obtenus daus l'étude des propriétés physiques des mélanges ternaires eau-alcool éthylique et propylique, butylique ou amylique. Il signale, en particulier, que, si l'on considère les indices de réfraction, les densités et les réfringences spécifiques de ces mélanges, dans la représentation au moyen des graphiques triangulaires, les lignes d'isoindices et d'isodensités présentent, au voisinage des points critiques de miscibilité, des variations notables, indices de perturbations physiques profondes de ces mélanges.

Une étude plus complète paraîtra ultérieurement.

MM. E. Derrien et H. Vabre, en vue d'obtenir des guanidines particulières pour des essais pharmacodynamiques, ont étudié la *condensation de la cyanamide avec les acides aminés et leurs dérivés décarboxylés*. Ils ont obtenu des condensations rapides et d'un rendement meilleur que dans les techniques antérieurement utilisées, en opérant avec de la cyanamide fondue, en quantités appropriées, dont la transformation en dicyanodiamide déclanchée par addition d'une faible quantité d'ammoniaque entraîne les condensations recherchées. Ils présentent des échantillons de glycocyamine, de créatine, de taurocyamine obtenus par ce procédé.

MM. Derrien et Vabre, en étudiant la formation de la cyanamide à partir de la thiourée, ont obtenu le picrate d'un composé intermédiaire, thiourée-mercure, perdant facilement en milieu alcalin, son mercure à l'état de HgS.

D'après l'analyse (acide picrique par le nitron, HgS par pesée, S total par le procédé de Benedict et Denis), ce picrate répond à la formule minima : $(CN^2H^4S)^2Hg,CSN^2H^4,2C^6H^3(OH)(NO^2)^3$. Les auteurs ont obteuu toute une série de *picrates de thiourées métalliques* qu'ils présentent et dont ils poursuivent l'étude.

Ces picrates sont bien cristallisés, généralement jaunes (Hg, Ag, Zn, Pb, Au, Pt).

Un picrate de thiourée-cuprosum est brun chocolat, une thiourée-bismuth peut donner un picrate rouge et une thiourée-cobalt un picrate vert émeraude.

Plusieurs des bases complexes correspondant à ces picrates, et notamment celles contenant Hg, Bi ou Au, font l'objet d'essais en vue d'applications thérapeutiques dans la syphilis ou la tuberculose.

M. M. Auméras expose le résultat de ses recherches sur l'état d'hydratation de l'oxalate de calcium obtenu en solution diluée. Il indique que l'ancienne méthode *des poids constants à température constante* conduit à la mise en évidence d'un pseudo-palier correspondant approximativement à la température de 20° au pseudo-hydrate : $C^2O^4Ca.1,2H^2O$. C'est à l'influence de l'eau d'adsorption qu'il faut attribuer cette composition *apparente* de l'hydrate. Au contraire la méthode de M. Guichard, légèrement modiliée, permet de déterminer la composition *réelle* de l'hydrate. Cette composition est, dans le cas envisagé, $C^2O^4Ca.1H^2O$.

M. M. Auméras montre que l'eau d'adsorption peut même faire croire à l'existence d'un hydrate dans le cas d'un sel anhydre comme le sulfate de baryum. Ce travail fait l'objet d'une note détaillée aux comptes rendus qui sera publiée incessamment.

Différenciation des petits vins anormaux d'avec les vins mouillés.

Le Dr Fonzès-Diacon indique une méthode permettant de différencier les vins anormaux des vins mouillés avec lesquels on ne les confond que trop souvent.

Cette méthode repose sur ce qu'il a dénommé l'indice de tartre, rapport entre la teneur en acide tartrique et la potasse traduite de même façon; elle tient compte également de la somme acide fixe plus alcool, de l'acidité volatile et de la richesse en potasse.

Un petit vin sera considéré comme anormal, et dès lors on ne pourra lui appliquer les règles habituelles du mouillage, quand il répondra aux quatre conditions suivantes :

1° Somme acide fixe plus alcool, inférieur à 12;

2° Indice de tartre, inférieur à 1;

3° Potasse totale en tartre, supérieure à 4;

4° Acidité volatile, inférieure à 0,70.

Or, le distingué Directeur du laboratoire des fraudes de Nîmes

vient de publier un grand nombre d'analyses de la région viticole du Gard et fait observer que quelques-uns d'entre eux provenant de vignes à grand rendement récoltées pendant les pluies, vignes sur fil de fer ou de terrains irrigués, ne répondaient pas aux règles habituelles des vins naturels et pouvaient par suite être considérés comme adultérés par mouillage.

Mais, dans de tels vins, si mes communications antérieures ont quelque portée, la potasse doit prédominer et par suite l'indice de tartre doit permettre d'éviter une semblable erreur.

Et en effet, sur 10 vins dont la somme acide fixe + alcool est inférieure à 12, 8 répondent aux quatre conditions ci-dessus énumérées et 2 présentent une acidité volatile nettement supérieure à 0,70 indiquant un commencement d'acétification ou plus vraisemblablement un commencement de tourne, maladie qui se développe avec la plus grande facilité dans les vins présentant une faible acidité réelle.

Tous ces vins sont donc anormaux et les règles du mouillage ne sauraient leur être appliquées.

Vins du Gard : récolte 1924 (M. Aubouy) (1).

7	37	43	45	50	56	58	59	61	64	
7°1	6°7	7°9	7°8	7°8	7°9	7°8	7°5	7°5	7°	(1)
11.72	10.93	11 91	10.93	11.78	11.75	11.75	11.59	10.97	10.36	(2)
0.75	0.57	0.64	0.41	0.66	0.57	0.41	0.59	0.58	0.44	(3)
5.45	6.88	7.58	7.06	5.37	6.12	7.06	5.17	5.75	7.06	(4)
0.25	1.28	0.54	0.54	0.68	0.44	0.64	1.23	0.44	0.39	(5)

(1) Alcool.
(2) Acide fixe plus alcool.
(3) Indice de tartre.
(4) Potasse.
(5) Acidité volatile.

Certains vins anormaux pourront ne pas répondre à l'ensemble de ces règles, mais tout vin y répondant devra être considéré comme anormal.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 4 JUILLET 1925.

M. Bureau présente quelques résultats obtenus lors de l'étude du déplacement, par l'acide chlorhydrique, d'un acide plus faible

(1) Aubouy, *Ann. fals.*, mai 1925.

combiné à l'état de sel de sodium. Employant la méthode des conductibilités de Dutoit, il a étudié, en particulier, le déplacement des acides propionique, butyrique, malonique et glutarique. Il est arrivé aux conclusions suivantes :

La quantité d'acide combiné dans un sel peut être déterminée pour les monoacides dont la constante d'affinité est $\leqslant 10^{-5}$, avec une erreur relative de 1/100 tant que la dilution ne dépasse pas une molécule dans 400 litres. L'erreur relative peut être diminuée par addition progessive du sel dans l'acide fort servant au déplacement; cette manière d'opérer conduit seule à une détermination exacte pour des acides de force moyenne.

Pour les biacides à fonctions, l'une faible, l'autre forte ou moyenne, le déplacement d'une seule acidité est indiqué avec une erreur relative qui varie de 2/100 à 4/100; la solution de sel sodique étant ajoutée à l'acide HCl, la courbe indique très exactement la formation du sel acide.

Pour les biacides dont les deux fonctions sont faibles, mais voisines, la courbe indique le déplacement total de l'acide avec une erreur relative par défaut de 5/100 à 6/100 (solution de sel *n*/100). Ajoutant le sel dans l'acide HCl la formation du sel neutre est indiquée avec une erreur de 5/100 par excès.

M. Vavon expose au nom de M. Jakes et au sien leurs recherches sur l'hydrogénation au noir de platine des systèmes de doubles liaisons conjuguées. Des essais, portant d'une part sur les acides propylidèue-acétique, allylacétique et β.β-diméthyl-acrylique, d'autre part sur le styrolène, la benzylidène-acétone et l'acide cinnamique, montrent que l'existence d'un système de doubles liaisons conjuguées ne facilite pas l'hydrogénation catalytique. (La facilité d'hydrogénation a été déterminée par l'étude de l'hydrogénation du mélange des 2 corps à comparer, ou du mélange de chacun de ces corps avec un même corps étalon, Vavon et Husson, *C. R.*, t. **176**, p. 989.)

D'autre part, l'hydrogénation de l'acide cinnamalphénylacétique, du cinnamalcamphre, n'a pas permis de constater la formation du corps monoéthylénique résultant de la fixation de l'hydrogène en 1.4 : la molécule s'hydrogène complètement sans stade intermédiaire. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de Paal sur la cinnamalacétone, l'acide cinnamalacétique, l'acide pipérique (*D. ch. G.*, t. **45**, p. 2222) et de ceux de M. Courtot sur les benzofulvènes (*An. Ch.*, t. **5**, p. 85, 1916).

L'hydrogénation au noir de platine donne donc des résultats nettement différents de ceux que donnent les méthodes au sodium et l'alcool, à l'amalgame de sodium ou d'aluminium, au zinc et l'acide acétique, etc. M. Vavon propose d'interpréter ces différeuces de la façon suivante : les dernières méthodes donnent H atomique qui peut se fixer en 1.4; dans l'hydrogénation catalytique H^2 agirait sous forme de molécule, molécule de trop faible diamètre pour atteindre en même temps le champ d'action des atomes 1.4 trop éloignés l'un de l'autre; elle se fixerait en 1.2 ou 3.4, le corps obtenu s'hydrogénant aussitôt.

M. Anziani expose au nom de M. Vavon et au sien leurs echerches sur l'étude comparée des *o*-propylcyclohexanols *cis* et *rans* et de leurs éthers. L'alcool *cis* est obtenu par hydrogénation .u noir de platine de l'*o*-propylphénol, l'alcool *trans* par hydrogé-iation de l'o-propylcyclohexanone par le sodium et l'alcool ou nieux par isomérisation du dérivé sodé de l'alcool *cis* sous l'action le la chaleur. L'alcool *trans* s'éthérifie un peu plus vite que l'alcool *is*, la différence étant plus marquée quand on opère à basse tem-érature en présence d'un catalyseur (SO^4H^2). Les éthers *trans* phtalate, succinate, benzoate) se saponifient plus vite que les thers *cis*, la vitesse variant du simple au double ou au triple 'une série à l'autre.

M. Herynk expose au nom de M. Vavon et au sien leurs echerches sur l'étude comparée des *o*-cyclohexylcyclohexanols et de eurs éthers. Le dérivé *cis* est préparé par hydrogénation au noir e platine de la cyclohexylcyclohexanone, le dérivé *trans* par ydrogénation au sodium et l'alcool. L'alcool *cis* et ses éthers pré-entent un empêchement stérique très marqué, beaucoup plus iarqué que dans le cas des propylcyclohexanols : ainsi les phta-ites saponifiés dans les mêmes conditions (solution décinormale, = 40°) ont donné 55 0/0 de saponifié pour le *trans* et une quantité on mesurable pour le *cis*.

---

ociété Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 27 JUIN 1925.

Présidence de M. Maurice Nicloux, *président.*

MM. L. Hackspill et G. d'Huart présentent un nouvel appareil our le dosage du carbone dans les aciers. Le principe de la iéthode consiste dans l'attaque de l'acier par HCl, *suivie* d'une xydation à l'acide chromique. CO^2, se dégageant par la combus-ion du C de l'acier, est condensé par l'air liquide et finalement ecueilli dans une éprouvette graduée.

La méthode permet le dosage précis de très petites quantités de arbone dans les aciers ordinaires et dans les aciers difficilement ttaquables comme les aciers au chrome.

MM. H. Gault et R. Truffault se sont proposés de reprendre uivant un plan méthodique l'étude de la substitution chlorée dans série du propane. Ils ont été amené en vue de faciliter ce roblème à étudier tout d'abord la chloruration des dérivés les plus hlorés de cette série : trichlorhydrine et tétrachloropropane-1.1.2.3.

Le chlore réagit sur ces deux composés en donnant dans des onditions expérimentales convenables, des mélanges de dérivés ilorés supérieurs.

Ils ont cherché à déterminer l'influence de la température, de la longueur d'onde de la lumière, et des catalyseurs sur la vitesse de ces réactions.

1° En l'absence de toute radiation lumineuse, ces réactions qui sont très lentes à température ordinaire, deviennent vives dès que l'on élève la température (tableau I);

2° Elles sont très sensibles à la lumière, et fortement activées par les radiations ultra-violettes (soleil et lampe à vapeur de mercure), et même par les radiations visibles (lampe électrique) (tableau II);

3° Les catalyseurs influent aussi sur la vitesse de réaction. A température ordinaire l'eau l'augmente notablement, le chlorure ferrique l'arrête presque complètement. Il semble d'ailleurs qu'il agit dans ce cas comme dans celui du chloroforme (*C. R.*, t. **179**, p. 467), en absorbant les rayons actifs de la lumière. Un écran de chlorure ferrique, interposé entre le produit et la source lumineuse, arrête en effet la chloruration (tableau III).

I. — Passage du chlore pendant 8 heures, à l'obscurité, dans la trichlorhydrine d'indice $n = 1,4835$:

Températures	0°	100°
Indices de réfraction	1,4858	1,4964

Pour obtenir le passage de l'indice de réfraction de $n = 1,4835$ à $n = 1,5000$, il faut :

Températures	0°	10°	20°	100°
Temps de chloruration	16 h.	11 h.	5h,30	1h,15

II. — Passage de chlore dans la trichlorhydrine d'indice $n = 1,4835$, pendant 16 heures :

Lumière	obscurité	lampe électrique
Indice de réfraction	1,4860	1,5080

III. — Passage de chlore pendant 1 heure à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure, à la température de 14-16° :

Catalyseurs	Indice de réfraction	
	Trichlorhydrine	Tétrachloropropane 1.1.2.3
	$n = 1,4835$	$n = 1,5000$
Eau	1,4880	1,5121
Cl^2Ca	1,4855	1,5040
$FeCl^3$	1,4844	1,5005
$FeCl^3$ (écran)	1,4851	1,5009

MM. M. Battegay, E. Meyer et G. Kopp, après avoir rappelé l'analogie du noyau pyrazolique et du noyau benzénique ainsi que celle de la pyrazolone et du *m*-amidophénol, ont entrepris la synthèse de dérivés phénylés de la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone.

Ils poursuivent le but d'introduire dans le groupement méthylénique de cette dernière des radicaux phénylaminés. Ils désirent

obtenir ainsi des composés comparables dans une certaine mesure, aux dérivés aminés du diphényle.

La synthèse des composés phénylés envisagés a été réalisée par condensation de la phénylméthylpyrazolone avec des dérivés halogénés du benzène, où l'halogène est rendu mobile par la présence de groupements nitro.

Les auteurs ont préparé, par cette voie, les composés engendrés par le chlorbinitrobenzène (1.2.4) et le chlorure de picryle, et poursuivent les essais avec d'autres dérivés.

Ils donnent la description de leurs propriétés et décrivent également les conditions pour la préparation des produits de réduction.

Les dérivés monoaminés sont transformés par diazotation et copulation avec des termes appropriés en colorants acides. Ces derniers n'ont pas ou peu d'affinité pour les fibres cellulosiques.

Le composé diaminé provenant de la condensation avec le chlordinitrobenzène constitue un terme copulant intéressant pour colorants azoïques. Leurs nuances remarquables par leur intensité varient du jaune-brun au brun-rouge foncé. L'affinité de ces colorants pour le coton est faible mais plus prononcée que celle des colorants précités.

MM. M. Battegay et W. Kern rappellent que la détermination quantitative du thiosulfate à côté de sulfite de sodium se pose dans le problème du dosage du soufre (polysoufre), des polysulfures, lorsqu'on combine, en milieu aqueux, ce soufre au sulfite de sodium : $Na^2S^n + (n-1)\,Na^2SO^3 = Na^2S + (n-1)\,Na^2S^2O^3$.

On obtient dans ces conditions, une liqueur de réaction qui renferme à côté du sulfite ajouté en excès, du monosulfure et du thiosulfate sodique. Cette liqueur est débarrassée du sulfure par un traitement à l'acide borique qui tout en expulsant quantitativement l'hydrogène sulfuré, n'altère nullement le thiosulfate. Cette attitude de l'acide borique découverte par Schulek et confirmée par les auteurs, conduit à une dissolution de thiosulfate et de sulfite.

Pour les doser, différents procédés ont déjà été proposés.

Les auteurs ont préféré recourir, pour des raisons de simplicité et d'exactitude, au principe suivant :

La formaldéhyde qui ne réagit ni avec l'iode ni avec le thiosulfate, s'unit instantanément et nettement avec les sulfite et bisulfite. Il en résulte le composé formaldéhyde-bisulfite qui est également sans action sur l'iode.

Dans le cas du sulfite neutre, la formation de formaldéhyde-bisulfite donne naissance à une quantité équimoléculaire de NaOH :

$$Na^2SO^3 + CH^2O + H^2O = NaOH + CH^2\text{-}OH\text{-}OSO^2Na$$

Celle-ci étant neutralisée par l'acide borique en excès, on peut procéder à la titration iodométrique du thiosulfate.

En opérant sur la liqueur de réaction avant d'ajouter l'acide borique et qui renferme le monosulfure, le thiosulfate et le sulfite,

on peut déterminer avec de l'iode $n/10$ par la voie habituelle, les trois constituants.

L'emploi du métanitrobenzènesulfonate de soude fixe la quantité de monosulfure, et par différence, on calcule, le cas échéant, le sulfite.

Les résultats chiffrés des nombreux essais exécutés par les auteurs, démontrent le degré de précision de la méthode. La précision est indépendante de la concentration du mélange de sulfite et de thiosulfate, de l'excès de formaldéhyde ou de l'acide borique.

MM. M. Battegay et E. Stocker, faisant suite au résumé (*Bull. Soc. chim.*, 1925, p. 501) concernant le dosage de mono- et disulfure alcalin, à l'aide de métanitrobenzènesulfonate de soude, exposent les résultats obtenus avec ce moyen dans le dosage des polysulfures : Na^2S^n ($n > 2$).

En opérant, par exemple, sur un polysulfure, où n est aux environs de 4, il y a parfaite concordance avec l'équation suivante : $Na^2S^n + 3H^2O = Na^2S^2O^3 + (n-2)\,S + 3H^2$. Dans les mélanges des polysulfures avec du monosulfure, la méthode au métanitrobenzènesulfonate de soude, permet de suivre la transformation du polysulfure en disulfure : $Na^2S^n + (n-2)\,Na^2S = (n-1)\,Na^2S^2$. Les résultats obtenus démontrent cependant que la transformation n'est pas nécessairement intégrale, malgré la présence d'une quantité suffisante de monosulfure.

Les détails de cette étude feront l'objet d'une publication d'ensemble. Elle comprendra également la description du mode de doser l'alcali libre et le thiosulfate dans les sulfures sans séparer ces derniers, par la voie d'une précipitation.

M. Volmar, continuant ses recherches sur la photolyse, a exposé aux radiations ultraviolettes émises par une lampe Westinghouse à vapeur de mercure, en quartz, des solutions à 1/150 d'acides fumarique, maléique, mésaconique, itaconique et citraconique, afin d'étudier l'influence de la position cis, trans des deux carboxyles sur la stabilité de ces acides à la lumière.

Il est arrivé aux résultats suivants :

1° Les *acides bibasiques éthyléniques sont plus facilement décomposés que les acides saturés correspondants ;*

2° *Les isomères cis sont moins stables que les isomères trans correspondants; ils donnent un volume gazeux six à sept fois plus considérable, et représentent, au point de vue photochimique, comme au point de vue chimique, la forme labile.*

Ces résultats, d'accord avec ceux obtenus par M. D. Berthelot au cours de ses recherches sur les conductibilités électriques des acides organiques dilués (*C. R.*, t. **112**, p. 287) sont conformes à ce que la loi d'équivalence photochimique permettait de prévoir.

En appliquant aux divers acides étudiés le calcul indiqué par l'auteur dans une précédente communication (*C. R.*, t. **178**, p. 697),

on trouve comme potentiel photochimique minimum nécessaire à la photolyse :

	gr
Acide maléique	0,23
— fumarique	0,2
— citraconique	0,225
— itaconique	0,21
— mésaconique	0,21

L'isomère trans se comporte donc, au point de vue de sa photolyse, comme un acide monobasique ($\lambda = 0^{\mu},21$) les deux carboxyles sont sans influence l'un sur l'autre. L'isomère trans, au contraire. est plus aisément décomposé ; le potentiel photochimique nécessaire à sa photolyse est plus faible : $\lambda = 0^{\mu},23$, les deux carboxyles, plus rapprochés dans l'espace s'influencent mutuellement comme dans le cas des acides oxalique et malonique.

Le *voisinage des deux carboxyles influe donc sur la stabilité de la molécule à la lumière et sur sa photolyse aussi bien dans l'espace que dans le plan.*

Si l'on prolonge l'exposition aux radiations ultraviolettes, la différence entre la photolyse des isomères cis et trans s'atténue peu à peu, par suite d'un phénomène secondaire d'isomérisation, signalé déjà par Longworthy (*Lieb. Ann.*, t. **34**, p. 148) et Stœrmer *(D. ch. G.*, t, **42**, p. 4865 et t. **44**, p. 657). On voit apparaître dans la solution de l'isomère cis de petites quantités d'isomère trans et inversement. Les deux solutions semblent tendre vers un état commun d'équilibre non encore étudié, où le dégagement gazeux serait le même dans les deux cas.

MM. Volmar et Samdahl ont commencé l'étude de la composition chimique des fruits du Kirondro de Madagascar (Perierra-Madagascariensi-Simaroubacée) grand arbre poussant sur les plateaux de l'Ambongo et dont les différentes parties sont réputées, parmi les indigènes, pour leur amertume et leur toxicité.

Par épuisement au percolateur, puis au Sohxlet, de la poudre de graine de Kirondro, concentration, reprise par l'eau pour précipiter les graisses et les résines, nouvel épuisement au chloroforme de la solution hydroalcoolique et évaporation du chloroforme, les auteurs ont obtenu, avec un rendement de $0^{gr},75$ par kilogramme de graine, un produit cristallisé amer et toxique auquel ils ont donné le nom de *kirondrine*.

La kirondrine se présente sous la forme d'aiguilles ou de prismes microscopiques rhomboïdaux obliques fondant au bloc Maquenne à 241-242°. Elle est soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther acétique, beaucoup moins dans l'eau et le benzène, presque insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

Elle ne renferme pas d'azote, est neutre aux réactifs colorés ; ce n'est donc pas un alcaloïde. Elle se dissout dans les alcalis libres et carbonatés ; sous l'influence d'un excès de soude ou de potasse caustique, elle se colore en jaune à froid et en jaune foncé à chaud ; cette coloration disparaît par addition d'un excès d'acide.

Elle réduit à froid la liqueur de Fehling, mais ne donne pas

d'osazone, même après hydrolyse par les acides dilués ; ce n'est donc pas un glucoside.

La kirondrine semble se rapprocher de la quassine, provenant comme elle d'une simaroubacée. Comme cette quassine, elle donne des réactions positives avec les principaux réactifs des alcaloïdes, mais elle s'en distingue par les réactions suivantes qui lui sont propres :

Avec l'acide sulfurique concentré, coloration violette;

Avec le réactif de Frœhde, coloration violette, puis brun verdâtre;

Avec le réactif de Milon, coloration jaune :

Avec l'α-naphtol, en solution alcoolique, et l'acide sulfurique, anneau vert jaunâtre.

La kirondrine présente un goût très amer, quoique moins prononcé que celui de la quassine; elle est très toxique; 4 milligrammes injectés à une souris la tuent en quelques heures.

Les auteurs se proposent de continuer l'étude, actuellement en cours, de ce principe nouveau et de déterminer sa composition chimique et la nature des principales fonctions qu'il renferme.

M. A. P. Rollet expose que, lors de l'électrolyse en courant alternatif de l'acide sulfurique, à l'aide d'électrodes de nickel, ces dernières passent en solution eu métal dissous et il se dégage de l'hydrogène.

Le rendement, calculé en se basant sur la loi de Faraday appliquée au courant moyen d'une demi période, varie avec les facteurs suivants.

L'agitation et la température font croître le rendement ; cependant vers 30°, le rendement passe par un maximum et décroît quand la température monte plus haut. Le rayon de courbure de l'électrode, quand il décroît et devient inférieur à 3 mm., fait monter le rendement; cette augmentation est précédée d'un minimum vers 4 ou 5 mm. La concentration de l'acide sulfurique a une influence d'autant plus nette que la densité du courant est plus forte; le rendement croît surtout quand l'acide est encore dilué et inférieur à normal. Le rendement varie directement avec la densité de courant; il passe d'abord par un maximum et décroît ensuite. En dépassant une certaine valeur de densité de courant, l'hydrogène qui se dégage cesse d'être pur et contient de l'oxygène en proportions croissantes.

En combinant les conditions optima données par les différents facteurs, il a été possible de pousser le rendement jusqu'à 99,5 0/0, pour une fréquence de 50 périodes.

H. Gault et A. Funke signalent qu'au cours de leur travail sur la condensation des aldéhydes acycliques avec l'éther benzoylpyruvique, ils ont pu constater une différence très nette entre l'aldéhyde formique et les autres aldéhydes de la même série.

Tandis que le premier terme s'unit à deux molécules d'éther benzoylpyruvique pour former l'éther méthylènedibenzoylpyruvique, il leur a été impossible d'arriver à un produit de condensation trimoléculaire analogue avec l'acétaldéhyde et l'œnanthol.

Ces deux aldéhydes réagissent avec une seule molécule de l'éther benzoylpyruvique et donnent naissance par perte d'une molécule d'alcool à des dérivés de la série paraconique: les cétométhyl- et cétoheptylparacophénones.

Comme agent de condensation, ils ont employé soit la diéthylamine, soit l'acide chlorhydrique gazeux sec.

MM. H. Gault et V. Cerchez exposent que les recherches qu'ils ont entreprises sur la chloruration dans la série du butane les ont conduit tout d'abord à fixer les températures de chloruration commençante des divers dérivés halogénés de cette série. Ils ont étudié en premier lieu l'action du chlore sur les deux chlorures: $CH^3.CH^2$-$CH^2.CH^2Cl$ et $(CH^3)^3.C.Cl$. Cette réaction dépend des trois facteurs: température, longueur d'onde des radiations lumineuses, et concentration. L'éclairement et la concentration étant maintenus constants, ils ont déterminé les températures pour lesquelles il y a commencement de chloruration. Pour cela, ils ont eu recours à un procédé de contrôle leur permettant de suivre par des mesures de diverses propriétés physiques les modifications chimiques subies par les composés soumis à la chloruration. L'indice de réfraction semble être l'indicateur le plus sensible. En travaillant dans les mêmes conditions expérimentales, ils ont trouvé que la chloruration du $(CH^3)^3.C.Cl$, ne commence que vers $+5°$, tandis que pour $CH^3.CH^2$. $CH^2.CH^2Cl$, elle débute à $-15°$. La plus grande stabilité du chlorure $(CH^3)^3.C.Cl$ ne peut être expliquée que par la présence dans cette molécule des trois groupes CH^3 qui résisteraient mieux à 'action de l'halogène que les CH^2 du chlorure normal.

MM. H. Gault et A. Szayna ont poursuivi les recherches sur la thermolyse des hydrocarbures purs, qui avaient été amorcées par les travaux de MM. H. Gault et F. A. Hessel sur l'hexadécane et MM, H. Gault et Y. Altchidjian sur l'hexadécène, en s'efforçant de déterminer d'une façon plus précise la température de la décomposition commençante.

Ils étudient plus spécialement au cours de ce travail l'octane normal, l'octène normal et l'octane ramifié.

Ils ont préparé l'octane normal par la réaction de Wurtz et, d'autre part, à partir de l'huile de ricin par distillation du savon ricinoléique et déshydratation, à l'aide d'acide sulfurique, de l'alcool octylique secondaire formé. L'octène ainsi obtenu a été soumis à l'hydrogénation Sabatier et a donné l'octane normal dont les propriétés sont identiques à celles de l'octane normal préparé par la réaction de Wurtz.

Expérimentalement ils font couler l'hydrocarbure à un débit réglé et connu dans un tube en quartz de 20 mm. de diamètre et 75 cm. de longueur, disposé dans un four électrique à résistance. La durée de contact de la vapeur du carbure avec la source chaude a été maintenue à environ 4 minutes. Ils ont employé pour chaque essai 10 cc. d'octane; les produits qui ont passé dans le four ont été condensés et recueillis dans un récipient refroidi par la neige carbonique.

Ils ont déterminé le poids spécifique, l'indice de réfraction, la température critique de dissolution dans l'aniline, et l'indice d'iode de chaque échantillon. La TCD et l'indice d'iode constituent des méthodes de contrôle plus sensibles que les autres.

Ils ont pu tracer 4 courbes dans l'intervalle de température de 410-585°. Les courbes : poids spécifique-température et indice de réfraction-température présentent une inflexion commençant à 440° et accusent un léger minimum à 475° puis montent régulièrement. Les courbes TCD-température et indice d'iode-température ont une allure parabolique et elles deviennent parallèles à l'horizontale vers 340-360°. Les auteurs cherchent à serrer ces intervalles et ils étudient simultanément la thermolyse de l'octane normal et de l'isooctane.

Purification des cyanures de potassium et de sodium, leurs points de fusion, par MM. L. Hackspill et R. Grandadam.

Par cristallisation dans l'ammoniac liquide, on a pu obtenir des cyanures de potassium et de sodium chimiquement purs.

Les cyanures à 95 0/0 se dissolvent à raison de 3 à 4 0/0 dans l'ammoniac liquide à ébullition, leurs impuretés sont de 30 à 50 fois moins solubles.

En opérant dans l'azote, avec un creuset d'argent et un couple or-argent, on a trouvé comme points de fusion :

563°,75 ± 0°,3 pour NaCN et 634° ± 1° pour le RCN

Actions homoioniques.

MM. R. Romann et R. Grandadam vérifient qu'en dissolvant dans un même volume de solvant, un poids toujours le même de KCl et de NaCl en proportions variables, on obtient des solutions dont la conductibilité électrique varie relativement peu avec la composition du mélange.

Ils constatent que la conductibilité varie au contraire beaucoup plus quand on effectue les mesures sur les solutions précédentes saturées de perchlorate de potassium.

Les déterminations ont été faites dans un mélange d'eau et d'alcool dans lequel le perchlorate de potassium est peu soluble. Les solutions saturées ainsi obtenues sont peu concentrées et les effets constatés résultent d'une action homoionique diminuant la solubilité du perchlorate de potassium.

La technique suivie est extrêmement simple puisqu'on peut effectuer la saturation dans l'appareil à électrodes qui sert aux mesures de conductibilités.

Ce procédé permet de déterminer la composition de mélanges de KCl et de NaCl avec une précision d'environ 1/2 0/0 en valeur absolue, mais provisoirement il ne peut être préconisé que pour des mélanges de deux sels purs.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 94. — Sur quelques propriétés de l'iodure stanneux; par M. P. FREUNDLER et Mlle Y. LAURENT.

(2.7.1925).

Nos observations relatives à l'action de la lumière solaire sur l'iodure stanneux en milieu sodique et potassique, nous avaient conduit à admettre l'intervention de l'association I-Sn-Na dans le phénomème de la dissimulation de l'iode chez les *Laminaria flexicaulis* (1). Nous avons été amenés depuis lors à considérer comme plus vraisemblable l'existence au moins temporaire, du système I-Rb-Na : l'iodure de rubidium associé à la matière protoplasmique formerait donc le *complexe colloïdal* dont la présence, à l'intérieur de la cellule, conditionne la concentration spécifique de l'iode normal. Cette suggestion est basée : 1° sur la présence dans les tissus d'une quantité de rubidium de l'ordre de grandeur de celle de l'iode (2); 2° sur l'absence de l'iode et du rubidium dans les sels effleuris de la dessiccation spontanée; 3° sur la composition et les propriétés de l'iodure stanneux en milieu sodique et potassique qui vont être décrites dans la présente note et dont l'étude vient d'être complétée par celle des complexes iodostanniques alcalins (3).

I. *Chlorure stanneux et iodure de sodium.* Dans aucune condition nous n'avons pu isoler de complexe. En mélangeant à froid des solutions aqueuses concentrées (4) de $SnCl^2$ 2 aq. (1 mol.) et de NaI (2 mol.), on obtient des paillettes orangées, assez stables à froid, qui constituent le *monohydrate* connu $SnI^2.H^2O$. (Trouvé : Su, 30,66; I, 65,2; calculé : Sn, 30,25; I, 65,12) (5). Il n'est pas possible de doser l'eau du monohydrate par dessiccation : lorsqu'on chauffe ce dernier à l'étuve à 100°, la perte de poids peut atteindre jusqu'à 75,9 0/0 de la matière primitive et le résidu est blanc et exempt d'iode ; or la diminution maxima, correspondant à la formation de SnO, est

(1) P. FREUNDLER et Mlle LAURENT, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 1049.

(2) *Bulletin de l'Office des Pêches* (janvier 1925), n° **41**, p. 17.

(3) V. AUGER et KARANTASSIS, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1845.

(4) Le chlorure stanneux à $2H^2O$, fraîchement préparé et non effleuri, se dissout dans 4 p. d'eau en donnant une solution parfaitement limpide.

(5) Les dosages sont faits de la façon suivante : *Iode.* Le produit, dissous à chaud dans un excès de soude à 1 0/0, est additionné de SO^4H^2 dilué, puis de NO^2Na, et l'iode est titré à l'hyposulfite après épuisement au tétrachlorure. — *Etain.* La substance est chauffée à plusieurs reprises avec NO^3H dans un creuset de porcelaine; le résidu d'évaporation, lavé à l'eau, est calciné et pesé à l'état de SnO^2.

de 65,6 0/0, il se volatilise donc de l'étain sous la forme d'iodure stannique (Auger et Karantassis (*loc. cit.*) (1).

Le monohydrate précédent est complètement hydrolysé par l'eau froide; il se transforme par dessiccation spontanée à froid en *iodure stanneux anhydre*; celui-ci s'obtient directement en chauffant un mélange de $SnCl^2.2aq.$ (1 mol.), de NaI (2 mol.) et de HCl (1/2 mol.); il cristallise en aiguilles rouges faiblement hydrolysables par l'eau froide, qu'on peut sécher par pression entre deux doubles de papier à filtrer et qui ne s'altèrent pas à 100°. (Trouvé : Sn, 32,01; I, 68,10: calculé: Sn, 31,72; I, 68,25).

II. *Chlorure stanneux et iodure de potassium.* En milieu neutre, avec 2, 3 ou 4 mol. de KI pour 1 mol. $SnCl^2.2aq$, il se forme un sel jaune cristallisé en aiguilles (2), qui constitue le *complexe* $SnI^2.KI.3H^2O$ déjà décrit par Personne et Boullay. (Trouvé: Sn, 20.21; I, 63,84; calculé: Sn, 19,03; I, 64,35). En milieu suffisamment acide ($SnCl^2.2KI.1HCl$), on obtient à froid le complexe précédent, et à chaud, SnI^2 anhydre; la température de transformation dépend de la teneur en KI: comprise entre 22 et 23° pour le mélange précédent, elle est voisine de 45° pour le mélange ($SnCl^2.3KI.1HCl$); la transformation est réversible.

Le complexe potassique, assez stable en milieu neutre, s'oxyde rapidement en milieu acide, surtout au soleil, en donnant en fin de compte une solution homogène, brun foncé, stable à froid ; cette solution renferme sans aucun doute un *periodure*; elle perd de l'iode quand on la chauffe et cède au tétrachlorure de carbone de l'iode et de l'iodure stannique. Dans les mêmes conditions, l'iodure stanneux préparé en milieu sodique, s'oxyde très lentement avec séparation progressive d'acide stannique colloïdal, mais l'iode apparaît cependant au bout de quelques mois.

III. *Conclusions.* Les phénomènes décrits dans notre précédente note consistent donc essentiellement en une oxydation de HI libre par O de l'air, oxydation qui est accélérée comme on le sait par les radiations solaires et aussi par les transformations réciproques de SnI^2 et de $SnI^2.KI.3H^2O$ dans le cas du milieu potassique.

Les différences observées respectivement dans le cas des milieux sodiques et potassiques sont dues au fait que dans les conditions décrites antérieurement, le sodium ne donne aucun complexe stan-

(1) Nous avons utilisé cette réaction pour *étamer* des toiles d'argent: on entraîne sur celles-ci les vapeurs de SnI^4 en chauffant le monohydrate à 90° dans un courant d'oxygène, à l'abri de la lumière: les toiles sont ensuite portées à une température plus élevée (200-250°) dans un courant de gaz carbonique. Ces toiles étamées vont nous permettre d'étudier le dosage de l'iode et de l'étain volatils des algues.

(2) L'isolement des cristaux nécessite, comme d'ailleurs dans les cas précédents, de grandes précautions, car le complexe n'est stable qu'en présence des eaux-mères au sein desquelles il s'est formé; on ne peut donc ni les laver, ni les sécher. En pressant rapidement les cristaux entre deux plaques de biscuit, à basse température et à l'obscurité, on réussit néanmoins à les débarrasser des eaux-mères et à obtenir un produit assez pur pour l'analyse.

neux ou stannique, tandis que le potassium fournit un complexe et ultérieurement un periodure.

ADDITION.

Depuis la rédaction de cette note, de nouvelles observations sont venues confirmer l'existence de l'association RbI–matière protoplasmique dans les tissus des *Laminaria flexicaulis* :

Parmi les complexes de l'iode avec l'étain et le rubidium étudiés en ce moment par MM. Auger et Karantassis, il en est un qui se présente en cristaux jaunes, de formule $2SnI^2.RbI$; ces cristaux, très stables à la lumière diffuse, même à 100°, se transforment superficiellement sous l'influence des radiations solaires dans le composé noir SnI^6Rb^2 décrit par les mêmes auteurs.

Si l'insolation est pratiquée dans un flacon bouché à l'émeri, on constate qu'il se forme sur les parois du flacon une pellicule irisée, analogue à celle qu'on obtient en chauffant SnI^4 en vase ouvert, à 100°, et qui n'est autre chose qu'un voile d'étain ; de plus, en aucun moment on n'observe la formation de vapeurs d'iode, ce dernier étant retenu énergiquement dans le nouveau complexe qui constitue, à notre avis, un periodure.

Cette volatilisation de l'étain et l'absence d'iode libre sont précisément l'un des caractères de la forme de combinaison de l'iode que nous avons signalée chez les *L. flexicaulis* (*C. R.*, 1925, t. **180**, p. 536 et *Bulletin de l'Office des Pêches*, n° **41**, p. 47 et suivantes).

D'autres arguments d'égale valeur mais d'ordre biologique nous conduisent à admettre que l'iodure de rubidium est la forme spécifique de concentration de l'iode chez certains végétaux terrestres (betterave) ou aquatiques (Laminaires), dont l'évolution complète, durant au moins deux ans, comporte la formation normale d'organes et de matières de réserve. Nous reviendrons prochainement sur cette question, ainsi que sur le rôle de la radio-activité du rubidium dans ces complexes.

N° 95. — Transformations provoquées par la lumière solaire en présence de composés uraniques; par MM. J. ALOY et A. VALDIGUIÉ.

(5.7.1925.)

La sensibilité des sels jaunes d'uranium à l'action de la lumière n'avait pas échappé aux premiers observateurs. En 1858, Niepce de Saint-Victor (1) et Corvisart constatèrent la décomposition de l'oxalate d'urane, et firent connaître un procédé permettant d'obtenir des épreuves photographiques à l'uranium.

Depuis lors, de nombreux auteurs, Ebelman (2), Neuberg (3) Aloy

(1) NIEPCE DE SAINT-VICTOR, *C. R.*, 1858, t. **46**, p. 448-489.

(2) EBELMAN, *Ann. Ch. Ph.* (3), 1842, t. **5**, p. 189-191 ; (3), 1843, t. **8**, p. 498.

(3) NEUBERG, *Bioch. Zeitsch.*, 1908, t. **13**, p. 305 et 1910, t. **2**, p. 279.

et Rodier (1), Courtois (2), ont étudié l'action de la lumière sur les composés uraniques en présence de diverses substances, pour rechercher les modifications provoquées soit sur les sels d'urane, soit sur les substances maintenues à leur contact. Berthelot et Gaudechon (3) ont étudié l'action catalytique des sels d'urane en présence des rayons ultra-violets.

Il nous a paru intéressant de comparer entre elles, à ce point de vue, les diverses fonctions chimiques et de déterminer leur stabilité relative, espérant que les résultats de ces recherches apporteraient quelque lumière sur le mécanisme intime de certaines réactions biologiques.

Méthodes employées. — Les sels d'urane en solution de 1 à 5 0/0, placés dans des tubes de verre, sont additionnés des substances étudiées et exposés au soleil. Par une insolation intense les réactions se manifestent rapidement, en général après quelques minutes. Dans aucun cas l'exposition à la lumière n'a excédé quelques heures. Dans ces conditions, nous n'avions pas à tenir compte des modifications provoquées par la lumière solaire en dehors de l'intervention des sels d'urane. Nos résultats ne sauraient donc être mis en parallèle avec ceux des auteurs qui ont opéré dans des conditions différentes, en prolongeant l'exposition pendant plusieurs jours et même plusieurs mois.

Réactifs utilisés. — Les transformations des sels d'urane sont mises en évidence par le changement de coloration de la solution qui passe du jaune au vert ou au brun (par formation de sels uraneux ou de sels basiques) ou parfois par la production de précipités verts, violets ou noirs.

Mais les modifications observées par plusieurs expérimentateurs manquent de sensibilité et ne permettent pas de saisir le début de la réaction.

Après divers essais, nous avons adopté la technique suivante :

I. — *Formation du précipité violet uranoso-uranique* $U^3O^8,2H^2O$.

En opérant en solution neutre, soit avec l'acétate, soit avec le nitrate, neutralisés jusqu'à commencement de précipitation, il se produit, lorsque la réaction est positive, un précipité violet. Le phénomène est surtout très net avec l'acétate. L'apparition du précipité violet est due à la réduction partielle du sel uranique en sel uraneux. En effet, un mélange en solution neutre de sel uranique et uraneux donne naissance à ce précipité violet, en dehors de toute intervention lumineuse (4).

II. — *Décoloration du bleu de méthylène.*

En milieu acide, la réaction se manifeste par la décoloration de la solution additionnée de quelques gouttes de bleu de méthylène

(1) Aloy et Rodier, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. **31**, p. 246.
(2) Courtois, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. **33**, p. 1773.
(3) D. Berthelot et Gaudechon, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 262.
(4) Aloy et Rodier, *Bull. Soc. Chim.*, 1911, t. **12**, p. 12.

à 0.25 0/00. Une solution de sulfate uranique additionnée de bleu de méthylène est décolorée en quelques minutes par addition d'alcool. d'aldéhyde. de glucose... La solution décolorée, agitée à l'air, se recolore pour se décolorer par une nouvelle exposition au soleil. Ici encore la décoloration est due à la formation d'un sel uraueux qui décompose l'eau, portant l'ion H^+ sur le bleu pour le décolorer, l'ion OH^- sur la substance pour l'oxyder. Cette réaction rappelle le mécanisme de l'oxydo-réduction tel qu'il a été établi par Abelous et l'un de nous (1).

Action des sels d'urane sur les diverses fonctions chimiques.

Il convient tout d'abord de signaler que l'oxygène libre n'est pas indispensable à la manifestation des réactions que nous allons indiquer. L'expérience suivante le démontre. A une solution d'acétate d'urane à 1 0/0 on ajoute quelques décigrammes de glucose, on divise cette solution en deux parts; l'une est placée dans un flacon ouvert, l'autre, au contraire, dans un flacon bouché en communication avec une trompe à vide; on actionne la trompe et on expose en même temps les deux flacons au soleil. On observe que l'apparition du précipité violet est plus rapide dans le vide. Ou conçoit en effet que les ions H^+ mis en liberté réduisent plus facilement le sel uranique en l'absence d'oxygène.

Action de la lumière solaire sur les carbures en présence de sels d'urane.

A. *Carbures saturés.* — Dans les conditions indiquées précédemment, les sels uraniques sont sans action sur les carbures saturés acycliques insolés. Une solution d'acétate d'urane à 1 0/0 saturée de méthane ne donne pas de précipité violet, pas plus qu'une solution de sulfate d'urane ne décolore le bleu de méthylène, même après plusieurs heures d'insolation.

Le résultat est le même quel que soit le nombre d'atomes de la chaîne hydrocarbonée. Les homologues supérieurs, les huiles de vaseline sont aussi inactifs que les premiers termes de la série.

B. *Carbures éthyléniques.* — La présence d'une double liaison diminue la stabilité du carbure. C'est ainsi qu'une solution d'acétate d'urane saturée d'éthylène donne, apres une demi-heure d'insolation. un abondant précipité violet en même temps que la solution réduit abondamment le bichromate de potasse.

L'éthylène provoque également par insolation la décoloration du sulfate d'urane acide coloré en bleu par quelques gouttes de bleu de méthylène.

L'amylène $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}C=CH-CH^3$ provoque rapidement la réduction de l'acétate d'urane, et l'on perçoit nettement l'odeur d'alcool amylique.

C. *Carbures acétyléniques.* — Les carbures à triple liaison sont

(1) ABELOUS et ALOY, *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 17.

aussi très facilement transformés. Une solution d'acétate d'urane saturée d'acétylène et exposée au soleil se trouble au bout de quelques minutes d'insolation. Le trouble qui apparaît à la surface augmente peu à peu, gagne toute la masse et au bout d'une demi-heure se dépose, au fond du flacon, un abondant précipité violet. Dans la solution on peut aisément mettre en évidence la présence d'aldéhyde puis d'acide formique.

La réaction est assez sensible pour permettre de caractériser la présence de doubles ou triples liaisons.

D. *Carbures cycliques.* — Les carbures cycliques donnent lieu aux mêmes constatations. Tandis que le cyclohexane est très stable, le cyclohexène et le méthylcyclohexène sont rapidement attaqués. Le benzène est aussi très résistant, mais la fixation d'une chaîne latérale favorise la transformation, et la présence de chaînes multiples rend le carbure cyclique plus vulnérable.

Ainsi le benzène ne réduit pas l'acétate d'urane, alors qu'en présence de toluène la réduction est manifeste, quoique lente, tandis qu'elle est plus rapide avec le propylbenzène et les xylènes.

Avec les carbures cycliques qui possèdent une seule chaîne latérale on peut mettre en évidence la formation d'acide benzoïque.

Le cymène provoque, en moins d'une demi-heure, l'apparition d'un précipité violet aussi bien que la décoloration du bleu de méthylène.

Les terpènes, tels que le pinène, le limonène, le sylvestrène provoquent rapidement la réduction des sels d'uranium.

E. *Dérivés des carbures.* — L'introduction d'éléments électronégatifs dans les carbures saturés favorise la vulnérabilité du carbure. C'est ainsi que le chloroforme est rapidement attaqué au soleil en présence de sel d'urane avec formation d'acide chlorhydrique. Il en est de même du bromoforme, de l'iodoforme.

Action sur les alcools. — Les alcools forméniques sont facilement oxydables avec formation d'aldéhyde et d'acide. Ces transformations sont très facilement et très rapidement provoquées par les sels d'urane isolés.

Avec l'acétate d'urane additionné de quelques gouttes d'alcool l'apparition du précipité violet se manifeste au bout de 2 à 5 minutes. La décoloration du bleu de méthylène en solution acide est tout aussi rapide.

La réaction est également sensible puisqu'il suffit d'ajouter à 5 cc. de solution d'acétate d'urane à 1 0/0 1 à 2 gouttes d'alcool pour voir apparaître le précipité violet au bout d'une très courte insolation.

En comparant les divers alcools primaires (éthylique, propylique, butylique, amylique, hexylique, heptylique) en solution équimoléculaire, on constate que la réaction exige un temps d'autant plus considérable que la chaîne est plus longue.

Dans une expérience, nous avons constaté que le précipité violet apparaissait au bout de 4 minutes avec l'alcool éthylique tandis qu'il ne se produisait qu'après 15 minutes avec l'alcool heptylique, et après 20 minutes avec l'alcool octylique.

Il faut signaler que l'alcool méthylique est plus difficilement attaqué que l'éthanol.

Les alcools cycliques réagissent peu, en raison sans doute de leur faible solubilité. Avec l'alcool benzylique on obtient successivement de l'aldéhyde puis de l'acide benzoïque.

La formation transitoire d'aldéhyde a été constatée par la réduction du nitrate d'argent ammoniacal et par le réactif de Schiff.

Ethers. — L'éther ordinaire et les homologues supérieurs provoquent assez rapidement la formation du précipité violet ou la décoloration du bleu de méthylène en présence de sels d'urane, tandis que les éthers phénoliques ne sont pas transformés.

Aldéhydes. — Parmi les fonctions oxygénées, les aldéhydes nous ont paru les plus altérables par les sels d'urane et la lumière. Dans nos expériences, le bleu de méthylène est plus rapidement décoloré par les aldéhydes éthylique, propylique, butylique, que par les alcools correspondants.

Le premier terme de la série, le formol, provoque la réduction du bleu de méthylène plus lentement que l'éthanol, mais plus rapidement que l'alcool méthylique. La transformation aboutit à la formation des acides correspondants.

Avec les aldéhydes aromatiques, benzoïque, salicylique, la réaction est beaucoup plus lente en raison sans doute de leur faible solubilité.

Cette facilité d'oxydation des aldéhydes permet de concevoir leur rôle dans la réaction de Shardinger et les expériences de Bach. Ces auteurs ont montré que le lait frais décolore rapidement le bleu de méthylène après addition d'aldéhydes qui constituent les meilleurs accepteurs d'oxygène.

Cétones. — Les cétones sont très résistantes à l'action des sels d'urane. Tandis que l'apparition du précipité violet dans une solution d'acétate d'urane additionnée d'aldehyde est presque immédiate, elle est très lente en présence de propanone.

La décoloration du bleu de méthylène dans une solution de sulfate d'urane additionnée de propanone ou de propione est également lente.

L'acétophénone et la benzophénone sont très difficilement attaquables.

Après une longue insolation, le phénomène serait difficile à interpréter car les cétones sont sensibles à l'action de la lumière qui les décompose lentement. Concluons donc simplement à la stabilité de la fonction cétone par rapport aux fonctions aldéhyde et alcool.

Acides. — Les sels d'urane provoquent facilement la catalyse des acides organiques en présence de la lumière.

La décoloration du bleu de méthylène est presque immédiate avec HCO^2H et n'exige pas plus de 1 à 5 minutes avec les acides propionique, butyrique, valérianique.

Toutefois CH^3COOH fait exception. Une solution d'acétate d'urane peut en effet être insolée pendant plusieurs heures sans que le précipité apparaisse. Acidulée par SO^4H^2 et additionnée de quelques gouttes de bleu, la solution d'acétate d'urane insolée ne se décolore pas.

La présence dans la molécule d'une fonction alcoolique ou d'un groupement CO facilite la transformation.

Ainsi les acides lactique et pyruvique, qui apparaissent comme intermédiaires dans le métabolisme des substances ternaires, sont plus facilement transformés que l'acide butyrique. Ici encore l'influence de la double liaison et du noyau aromatique se manifeste.

L'acide oléique est plus facilement oxydé que les acides stéarique et palmitique.

Les acides bibasiques sont facilement catalysés par les sels d'urane comme l'ont montré Ebelman, puis Berthelot et Gaudechon.

Phénols. — Les phénols, qui sont très oxydables par l'oxygène libre, résistent au contraire à l'action catalytique des sels d'urane.

Le phénol et les polyphénols tels que l'hydroquinone ne provoquent pas l'apparition du précipité violet, pas plus qu'ils ne décolorent le bleu de méthylène dans les solutions de sels d'urane insolés. Ils empêchent même ces réactions de se produire en présence d'accepteurs d'oxygène très divers.

Cette stabilité de la fonction phénol et cette action empêchante doivent être rapprochées de la découverte du rôle antioxygène des phénols par Moureu et Dufraisse (1).

Amides et Amines. — Les sels ammoniacaux tels que le chlorhydrate et les amines grasses ou cycliques ne provoquent pas la réduction des sels d'urane dans les conditions où nous nous sommes placés.

Il en est de même des amides, acétamide, succinimide, oxamide. Seule, la formiamide manifeste un pouvoir réducteur.

Nous avons constaté que ces expériences étaient facilitées par la substitution de tubes de quartz ou de pyrex aux tubes à essais en verre ordinaire dont nous nous sommes servis primitivement.

Nous avons constaté également que les rayons ultra-violets fournis par une lampe à vapeur de mercure produisent des transformations analogues.

Nous envisagerons ultérieurement l'action des corps à fonctions multiples.

Les expériences rapportées nous permettent les conclusions ci-après.

Conclusions. — L'action de la lumière solaire en présence de sels d'urane a permis de constater la stabilité des carbures saturés et la fragilité des chaînes carbonées à doubles ou triples liaisons.

Parmi les fonctions oxygénées, les aldéhydes apparaissent comme les meilleurs accepteurs d'oxygène, alors que les cétones sont très résistantes.

Les alcools et les acides sont facilement oxydables et s'opposent ainsi aux phénols qui exercent une action antioxygène.

Les amines et amides ne sont en général pas modifiées.

Ces expériences permettent d'interpréter certaines réactions biologiques et donnent tout particulièrement une image nette des phénomènes d'oxydo-réduction.

(1) MOUREU et DUFRAISSE. Sur l'autoxydation. Les antioxygènes (*C. R.* t. 174, p. 258).

N° 96. — Sur la préparation du chlorure aurique; par Marc PETIT.

(7.7.1925)

A diverses reprises on a cherché à obtenir le trichlorure d'or $AuCl^3$ à l'état anhydre et cristallisé. La facilité avec laquelle il absorbe l'humidité de l'air et se décompose sous l'influence de la chaleur rend cette préparation délicate.

Plusieurs chimistes ont étudié cette question : Debray (1), Thomsen (2), Kruss (3) et Rose (4) se sont adressés au chlore gazeux seul; Lindet (5) au chlore gazeux en présence de chlorures acides maintenus à une température voisine de leur point d'ébullition et enfin Meyer (6) au chlore liquide.

Debray constate que c'est seulement au voisinage de 300° que la volatilisation du trichlorure commence à être assez sensible pour qu'il vienne se condenser en longues aiguilles à une certaine distance de la partie chauffée. Il fait remarquer qu'il n'y a point là, contradiction avec la dissociation de ce corps qui commence dès 200°, car la préparation se faisait dans une atmosphère où le chlore avait une tension de 760 mm, tension qu'il supposait supérieure à la pression de dissociation du trichlorure à 300°.

Or, on sait aujourd'hui que c'est à 249° que la tension de dissociation du trichlorure d'or est égale à la pression atmosphérique normale. A 300°, il s'établissait un équilibre entre le nombre de molécules formées et le nombre de molécules détruites, les premières étant les plus nombreuses, c'est ce trichlorure non dissocié que Debray recueillait.

Thomsen qui opérait avec une grande quantité d'or (100 gr.), signale l'action du chlore comme brutale et dégageant beaucoup de chaleur. Une attaque incomplète lui avait fait croire à l'existence de Au^2Cl^4, croyance que les travaux de Lindet et de Meyer ont infirmée.

Kruss fait passer le chlore sur l'or précipité et note soigneusement tous les aspects de la réaction aux différentes températures : à 150° formation de vapeurs brun rouge accompagnées d'un léger sublimé orangé et transformation de l'or en chlorure brun rouge, qu'il prend pour le mélange $AuCl$ - $AuCl^3$; à 180°-190°, décomposition partielle de $AuCl^3$ qui se sublime et se sépare du monochlorure verdâtre que l'on voit occuper une plus large place à la surface du métal, enfin à 220° la décomposition s'accompagne d'une nouvelle sublimation. Dès lors pour Kruss le processus expérimental de la préparation se présente comme le suivant : A 150° attaque du métal et formation du trichlorure que l'on volatilise en augmentant

(1) DEBRAY, *C. R.*, 1869, t. 69, p. 984.
(2) THOMSEN, *J. prakt. chem*, 1876, t. 13, p. 337.
(3) KRUSS, *D. Ch. G.*, 1887, t. 20, p. 211.
(4) ROSE, *Chem. Soc.*, 1895, t. 67, p. 881.
(5) LINDET, *Ann. Chim. et Phys.*, 1887, t. 11, p. 177.
(6) MEYER, *Thèse de Doctorat*, Paris 1912.

la température jusqu'à 220°. Mais ses prévisions ne paraissent pas confirmées, car après 100 chauffes et refroidissements successifs. il obtient seulement 0gr,120 de $AuCl^3$ sublimé à une distance de 30 à 34 cm. de l'or pulvérulent.

Plus tard, Rose reprend ces expériences, vérifie les résultats jusqu'à 180° mais constate qu'avec l'élévation de la température le dépôt des cristaux se fait plus rapidement dans les parties froides du tube: la partie chauffée devient plus foncée en couleur jusqu'à 270° où elle est presque noire, enfin à 285° il note des signes de décomposition qui sont encore lents à 300°. Avec l'abaissement de la température, la couleur rouge réapparaît et la volatilisation diminue. A la température constante de 200° qui se présente comme la plus favorable, Rose volatilise régulièrement 0gr,091 de $AuCl^3$ par heure. Ce sont là les premiers résultats quantitatifs intéressants.

Les chlorures acides de Lindet : pentachlorure d'antimoine, bichlorure d'étain et trichlorure d'arsenic, fonctionnent comme dissolvants du trichlorure d'or qui s'en dépose sous forme de cristaux d'un beau rouge foncé. Avec le pentachlorure d'antimoine il n'y a même pas à faire intervenir un courant de chlore, la formation du trichlorure se faisant en tube scellé à 180°-200°.

Avec le chlore liquide, Meyer attaque l'or en tube scellé dès la température ordinaire et constate la solubilité du trichlorure dans le chlore liquide qui prend alors une teinte plus foncée. Profitant de cette solubilité pour activer la préparation, il chauffe ses tubes puis les refroidit un grand nombre de fois. Il faut cependant jusqu'à 40 opérations de ce genre (la température maxima atteinte, étant 100°) pour transformer totalement l'or en trichlorure, ce que dit-il, le gaz chlore n'avait pas permis.

Etude de la préparation.

En présence des différents résultats que je viens d'exposer, je me suis proposé de déterminer les meilleures conditions de production de ce trichlorure, pur, anhydre et cristallisé.

Dans ce but, je me suis adressé au chlore seul, soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux; je n'ai pas repris les expériences de Lindet, car les cristaux que l'on obtient dans ce cas baignent dans les chlorures acides dont il faut les séparer, ce qui présente de nouvelles difficultés.

Comme il était nécessaire d'opérer dans une atmosphère privée d'humidité, les appareils et le gaz ont été soigneusement desséchés.

Le chlore préparé à froid par action de l'acide chlorhydrique pur sur le permanganate de potasse pur passait dans un laveur à sulfate de cuivre qui retenait les traces d'acide entraîné, barbotait bulle à bulle dans un long tube à acide sulfurique pur, traversait une série de tubes en U à ponce sulfurique suivis d'une éprouvette contenant des billes de verre imprégnées d'anhydride phosphorique et arrivait dans le tube laboratoire. Enfin avant de s'échapper dans une cheminée, l'excès de gaz traversait une autre éprouvette à billes et un barboteur à acide sulfurique.

I. *Action du chlore liquide.*

Une feuille d'or d'environ 0gr.5 est placée dans un tube épais où on liquéfie 25 à 30 cc. de chlore par refroidissement dans le mélange acétone-neige carbonique. puis on scelle le tube et on l'abandonne à la température ordinaire. Quelques jours après on aperçoit quelques petits cristaux. d'un rouge foncé. fixés au métal en même temps que le chlore se teinte légèrement; mais c'est surtout à chaud qu'il devient franchement orangé-rouge. la solubilité du trichlorure dans le chlore liquide semblant augmenter avec l'élévation de température. Cependant il ne faut pas dépasser 110°, car au delà, la pression devenant trop forte. les tubes sont pulvérisés.

Malgré cette solubilité. très faible d'ailleurs. les cristaux adhèrent fortement sur la feuille métallique, et la surface d'attaque se renouvelant peu. la réaction est lente.

Si l'on agite énergiquement le tube, seuls les cristaux un peu longs se détachent, mais l'or reste hérissé de petites aiguilles fines, serrées et d'un rouge très foncé, qui sont bien du chlorure aurique.

Dans ces conditions il est difficile de juger quand la transformation du métal en trichlorure est complète; le rendement de la préparation par rapport au temps est forcément faible. A ce point de vue. l'emploi du chlore gazeux va nous donner des résultats plus intéressants.

II. *Action du chlore gazeux.*

Les essais ayant porté sur une petite quantité d'or (1 gr. au maximum) je n'ai jamais vu de réaction brutale comme le dit Thomsen.

Dans les premières expériences, la nacelle contenant l'or était simplement placée dans un tube en verre vert couché sur un bain de sable chauffé au gaz; le chlore passait à la vitesse de une à deux bulles par seconde et se trouvait dans les appareils à une pression supérieure de 14 cm. de mercure à la pression atmosphérique; la température était prise à l'aide d'un thermomètre couché dans le sable à côté du tube.

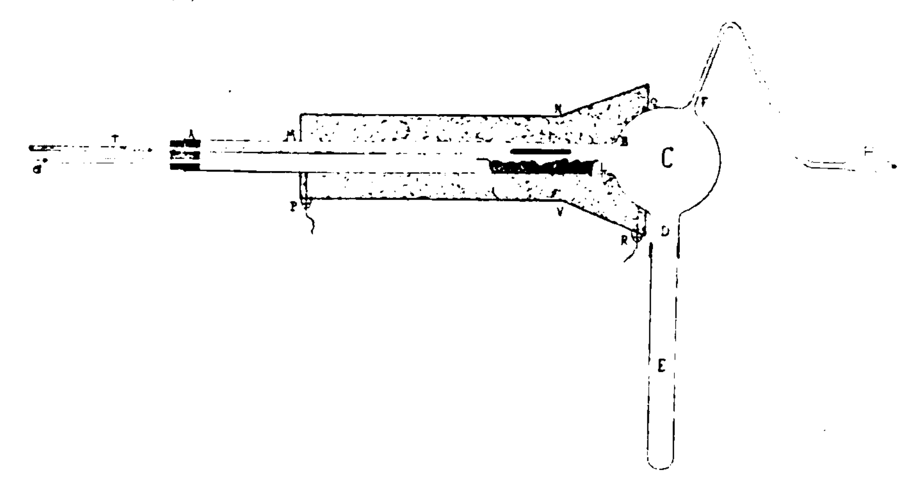
Dans ces conditions. la formation du trichlorure presque insensible au-dessous de 240°, se fait lentement de 260° à 280°; dès le début de la sublimation apparaisseut de petits cristaux orangés qui se nourrissent peu à peu pour former les aiguilles rouge foncé. Celles-ci se déposent à un ou deux centimètres de la nacelle et même sur la paroi du tube immédiatement au-dessus quand il n'est point recouvert de sable. Au delà de ces cristallisations foncées on remarque le dépôt en petite quantité de cristaux plus petits et plus clairs, rouge orangé. et un peu plus loin de légères paillettes orangées très fines.

Tous ces cristaux sont du chlorure aurique.

Les résultats sont tout à fait comparables à ceux de Rose. car on recueille ainsi de 0gr,075 à 0gr.090 de trichlorure par heure.

Mais avec un semblable dispositif. le chauffage est irrégulier. les indications du thermomètre placé en dehors du tube. ne nous renseignent pas exactement sur ce qui se passe. et une fois la prépa-

ration terminée, il n'est pas toujours commode de recueillir les cristaux sans qu'ils s'altèrent. J'ai alors construit l'appareil suivant qui assure un chauffage uniforme de la nacelle, permet une étude plus rigoureuse du phénomène et la fixation des conditions optima de la préparation en harmonie avec l'étude des tensions de dissociation et de vapeur que nous avons publiée dans une précédente note (1)



A un petit ballon C on a soudé 3 tubes : un long tube AB où se fera l'attaque de l'or contenu dans la nacelle L, un tube D suffisamment large pour qu'une éprouvette ordinaire E puisse y entrer en frottant légèrement (un caoutchouc assure l'étanchéité de ce joint) et enfin un tube coudé FH de faible diamètre qui permet l'évacuation de l'excès de chlore.

Le chauffage se fait électriquement par un fil de maillechort de 0mm,5 de diamètre, enroulé régulièrement sur une toile d'amiante qui recouvre le tube laboratoire et une partie du ballon de M à Q. Le tout est entouré d'une sorte de coffrage en carton d'amiante, à l'intérieur duquel est tassée de la bourre d'amiante. Par les bornes P et R on branche l'appareil sur le courant de la ville et par la manœuvre d'un rhéostat on obtient facilement des températures fixes entre 200° et 310°. Le chauffage est très régulier, et le thermomètre T placé au contact de la feuille d'or indique réellement la température à laquelle se fait la préparation.

L'opération a été conduite en général sous une pression de chlore supérieure de 6 à 8 cm. de mercure à la pression atmosphérique. C'est à partir de 180° que les premières portions de trichlorure sublimé viennent s'attacher au ballon suivant BQ sour forme de petites aiguilles rouges, ces cristaux deviennent plus foncés et s'accroissent à mesure que l'opération s'avance et que la température s'élève; mais quand on dépasse 250° ils sont moins volumineux, par suite, d'une coloration moins intense et une poussière de cristaux orangés se dépose sur tout le fond du ballon. Si le courant de

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 615.

chlore est alors trop rapide, on les voit soulevés dans l'atmosphère du ballon et ils seraient entraînés en dehors si le tube FH était placé dans l'axe de AB.

A la fin de chaque préparation, on imprime de légères secousses à l'appareil pour rassembler les cristaux dans l'éprouvette E qui est aussitôt fermée au chalumeau.

Plusieurs séries d'essais effectués dans trois intervalles de températures différents, donnent les résultats suivants qui se retrouvent sensiblement constants dans chaque intervalle.

Températures	Poids de $AuCl^3$ recueilli par heure	Rendement
	gr	0/0
223° à 228°	0,095	70
245 à 250	0,150	79
300 à 310	0,010	62

Le rendement de la préparation est calculé par rapport au poids de trichlorure qui correspondrait à la perte d'or de la nacelle.

Ces résultats sont bien en accord avec les mesures des tensions de dissociation et de vapeur.

A 225° la tension de dissociation de $AuCl^3$ n'étant que de 325 mm., on est dans de bonnes conditions pour sa production, mais la tension de vapeur étant seulement de 19 mm., on ne peut guère obtenir plus de 0gr,1 à l'heure.

De 245° à 250°, la tension de dissociation étant au plus, égale à la tension du chlore régnant dans les appareils, et la tension de vapeur ayant augmenté, le rendement s'accroit en même temps que le poids du trichlorure recueilli.

Par contre, à 300°, la tension de dissociation est bien supérieure à celle du chlore, et comme la tension de vapeur a presque doublé (47 mm. au lieu de 24,6 à 250°) le chlorure non décomposé, se sublimera plus vite, par suite en cristaux plus petits qui restent collés sur les parois du ballon en une poudre fine. On constate ainsi un abaissement du rendement de la préparation.

Si les appareils pouvaient supporter une pression du chlore plus forte, par exemple deux ou trois atmosphères, il est probable qu'en chauffant à une température pour laquelle la tension de dissociation est légèremet inférieure à la pression alors réalisée, on améliorerait le rendement de la préparation. En effet, avec l'élévation de la température, la courbe des tensions de vapeur se redresse assez vite, et par rapport au temps la production du trichlorure sublimé serait plus importante.

La fragilité des joints à chlore, ne nous ayant pas permis de dépasser la pression ordinaire de 760 mm. de plus de 190 mm. nous avons essayé d'activer la réaction en laissant pénétrer dans le système de légères traces d'air humide; mais elles n'ont pas favorisé l'attaque du métal.

Dans un autre ordre d'idées, je signalerai que parfois, après 3 ou 4 heures de marche et sans qu'il y ait de changements dans la température ou dans le débit du courant gazeux, la production du trichlorure diminue sensiblement, bien qu'il y ait suffisamment d'or

dans la nacelle, et qu'on se trouve dans les meilleures conditions de préparation. Avec le chlorure aureux dont on aperçoit quelques grains sur la feuille métallique, il se forme probablement d'autres composés qui doivent agir comme de véritables toxines. Nous n'avons pu les définir, ni les isoler, étant donné leur infime quantité. Pour éliminer ces impuretés et rendre à l'or son activité réactionnelle vis-à-vis du chlore, il ne suffit pas de le porter au rouge, il faut aussi le laver plusieurs fois à l'eau distillée.

Maintenant je vais indiquer rapidement les méthodes qui m'ont permis d'identifier les produits obtenus.

III. *Méthodes analytiques.*

Les deux procédés suivants donnent de bons résultats :

a) Le chlorure est mis en solution dans l'eau et on en fait deux parts égales.

Dans la première on dosera l'or en évaporant au bain-marie dans un creuset, puis calcinant en ayant soin de recouvrir le creuset de son couvercle pour éviter les projections.

Dans la deuxième on dosera le chlore par le nitrate d'argent : le précipité qui se forme entraîne l'or et prend une coloration jaunâtre, il est analogue à celui décrit par Jacobsen pour l'acide chloroaurique (1). On le recueille sur un filtre, traite par l'ammoniaque qui dissout tout le chlorure d'argent que l'on reprécipite par l'acide nitrique.

On a ainsi :

	Trouvé		Calculé pour $AuCl^3$
Au 0/0............	65,00	64,88	64,96
Cl 0/0............	34,85	35,10	35,04

b) On décompose par la chaleur les cristaux de trichlorure, le résidu d'or est pesé, et le chlore dégagé est absorbé par une solution alcaline de sulfite de soude où on le dose par le nitrate d'argent.

A cet effet, une nacelle en porcelaine contenant le chlorure à analyser est introduite dans un tube de verre disposé sur une grille à analyse. Un courant d'air sec et privé de vapeurs de composés halogénés, passe sur la nacelle et entraîne le chlore vers deux petits laveurs à boules contenant le sulfite.

Il faut avoir soin de commencer à chauffer la nacelle à ses deux extrémités à la fois pour éviter la sublimation des cristaux.

On a ainsi :

	Trouvé		Calculé pour $AuCl^3$
Au 0/0............	64,90	65,00	64,96
Cl 0/0............	35,15	34,90	35,04

(1) JACOBSEN, *C. R.*, 1908, t. 148, p. 1213.

En résumé l'emploi du chlore gazeux se présente comme le plus favorable pour obtenir le chlorure aurique, anhydre, cristallisé et pur. On voit qu'en opérant sous une pression de ce gaz égale ou légèrement supérieure à 760 mm. de mercure et à une température variant de 245 à 250°, on se placera avec notre dispositif dans les meilleures conditions de préparation.

(Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Poitiers.)

N° 97. — Les éthers hypochloreux et le problème de la polarité de la valence; par J. F. DURAND et R. NAVES.

(28.5.1925.)

Dans une précédente communication (1) nous avons étudié l'action de l'hypochlorite d'éthyle sur le bromure de phénylmagnésium, $C^6H^5.MgBr$, et sur le bromure de magnésium-aniline, $C^6H^5.NH.MgBr$.

Ce travail nous a conduit à modifier légèrement la préparation de l'hypochlorite d'éthyle, telle que l'a décrite Sandmeyer (2), et à en étudier quelques propriétés. il nous reste à faire connaître le mode de décomposition de cet éther et les conceptions théoriques qui nous ont permis d'en donner une explication satisfaisante.

Sandmeyer a reconnu que l'hypochlorite d'éthyle peut se décomposer avec explosion; cette décomposition est facilitée par la chaleur, l'action photochimique de la lumière, le cuivre précipité par le zinc des solutions de sulfate de cuivre; il a observé en outre, à l'abri de ces diverses causes, une décomposition lente avec formation d'éthanol.

M. C. Taylor, R. B. Mac Mullin, C. A. Gammal (3) ont signalé au cours de cette décomposition lente la production d'éthanal dont une partie réagit sur l'éther hypochloreux pour donner de l'acétate d'éthyle. Ces auteurs ne mentionnent pas la mise en liberté de chlore.

Nous avons vérifié l'exactitude de ces faits et observé en outre un dégagement de chlore au cours de la décomposition spontanée de l'éther.

La production de ces divers corps s'interprète aisément comme on le verra plus loin, si l'on tient compte de la *polarité* des atomes.

I. — *La polarité des valences.*

Les théories modernes de la polarité des valences sont en germe dans la *classification électrochimique des éléments* de Berzélius, qui

(1) J. F. Durand et R. Naves, *Bull. Soc. chim.* [4], 1925, t. **37**, p. 717.
(2) Sandmeyer, *D. ch. G.*, 1886, t. **18**, p. 1767; 1886, t. **19**, p. 857.
(3) M. C. Taylor, R. B. Mac Mullin, C. A. Gammal, *Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 395.

considérait les combinaisons binaires comme formées d'un élément positif et d'un élément négatif, ces termes n'ayant d'ailleurs rien d'absolu, dans ce sens qu'un élément tel que l'iode, positif par rapport au chlore, par exemple, pouvait être négatif par rapport au sodium.

Brodie et Wurtz, à la suite des travaux de ce dernier sur l'hydrure cuivreux ont insisté sur la réaction remarquable de ce corps sur l'acide chlorhydrique. Ils attribuent cette réaction, qui s'opère suivant l'équation :

$$CuH + HCl \rightarrow CuCl + H^2$$

à l'attraction de l'hydrogène négatif de l'hydrure cuivreux pour l'hydrogène positif de l'acide chlorhydrique et l'écrivent (1) :

$$Cu\overset{+}{—}\overset{-}{H} + \overset{+}{H}\overset{-}{—}Cl \rightarrow CuCl + \overset{+}{H}—\overset{-}{H}$$

C'est là sans doute la première observation relative à la polarité des valences. Elle cadrait bien avec la conception de la molécule d'hydrogène comme *hydrure d'hydrogène*, conception que pouvait seule permettre la théorie atomique, à l'avènement de laquelle Wurtz a tant contribué.

En 1863, l'un des plus brillants élèves de Wurtz, Schützenberger (2), a rassemblé dans un important mémoire les résultats de ses travaux sur la préparation et les propriétés de l' « acétate de chlore », de l' « acétate de brome » et de l' « acétate d'iode ».

Ce mémoire débute par un exposé de la préparation de ces composés par des moyens analogues à ceux de la préparation des acétates métalliques. A l'équation représentant la formation de ceux-ci :

$$\text{(I)}\qquad \begin{matrix} C^2H^3O \\ M \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} NO^2 \\ M' \end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow \begin{matrix} C^2H^3O \\ M' \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} NO^2 \\ M \end{matrix}\!\!>\!O$$

il fait correspondre la suivante :

$$\begin{matrix} C^2H^3O \\ M \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} Cl \\ I \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C^2H^3O \\ I \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} Cl \\ M \end{matrix}$$

Acétate d'iode.

De même, à 2 autres modes de formation *(a)* des acétates métalliques, l'auteur fait correspondre respectivement 2 modes de for-

(1) Wurtz, *La théorie atomique*. Paris 1879, p. 151.
(2) Schützenberger, *Thèses de la Faculté des Sciences de Paris*, n° 259

mation (b) des corps qu'il se propose d'obtenir :

$$(\text{II}) \begin{cases} (a) & \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} M \\ M \end{matrix}\!\!>O \rightarrow \begin{matrix} C^2H^3O \\ M \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} C^2H^3O \\ M \end{matrix}\!\!>O \\ (b) & \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>O \rightarrow \begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\!\!>O \end{cases}$$

Acétate de chlore.

$$(\text{III}) \begin{cases} (a) & 2\left(\begin{matrix} C^2H^3O \\ M \end{matrix}\!\!>O\right) + M'^2 \rightarrow 2\left(\begin{matrix} C^2H^3O \\ M' \end{matrix}\!\!>O\right) + M^2 \\ (b) & 2\left(\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\!\!>O\right) + Br^2 \rightarrow 2\left(\begin{matrix} C^2H^3O \\ Br \end{matrix}\!\!>O\right) + Cl^2 \end{cases}$$

Acétate de brome.

« Ces équations, écrit Schützenberger, résument une grande partie de mon travail. »

Ce savant insiste sur ce fait que « ces composés, formés pour ainsi dire à l'encontre des affinités normales, doivent jouir d'une grande instabilité..., qu'ils présentent avec les vrais sels une grande analogie de constitution et de disposition moléculaire. » Et plus loin : « L'acétate de chlore $\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\!\!>O$ est donc intermédiaire entre l'acide acétique anhydre $\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\!\!>O$ et l'oxyde de chlore anhydre $\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>O$, comme le protochlorure d'iode l'est entre le chlorure de chlore et l'iodure d'iode (Cl^2, CiI, I^2), comme l'acétate de soude l'est entre l'acide acétique anhydre et l'oxyde de sodium :

$$\left(\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\!\!>O\ ;\quad \begin{matrix} C^2H^3O \\ Na \end{matrix}\!\!>O\ ;\quad \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\!\!>O\right) \ldots »$$

Après avoir cité des modes de décomposition, que nous appellerions aujourd'hui catalytiques, de son acétate de chlore par quelques métaux précieux, Schützenberger étudie l'action des métaux (Na, K, Mg, Al, etc.), « qui décomposent l'acétate de chlore, soit à froid, soit à 50°, avec dégagement plus ou moins rapide de chlore, production d'un acétate du métal, et formation de très faibles quantités de chlorure, qui n'apparaît que comme un produit d'une action secondaire toujours assez faible. »

Après avoir donné une analyse, d'ailleurs satisfaisante, de l'acétate de chlore, l'auteur décrit une préparation de l'acétate de brome, corps très instable et détonant spontanément au bout de quelques heures, par l'action du brome (Br–Br) sur l'acétate de chlore.

Il donne ensuite la préparation de l'acétate d'iode au moyen du chlorure d'iode (ICl) par la première des réactions citées plus haut.

Avec la notation actuelle de la théorie polaire de la valence, les

principales réactions de Schützenberger se noteraient ainsi :

(I) $$CH^3\text{-}CO\text{-}O \text{—} M + Cl \text{—} I \longrightarrow M \text{—} Cl + CH^3\text{-}CO\text{-}O \text{—} I$$

(II) $$\begin{matrix} CH^3\text{-}CO \\ CH^3\text{-}CO \end{matrix} \Big\rangle O + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \Big\rangle O \longrightarrow \begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}O \text{—} Cl^+ \\ CH^3\text{-}CO\text{-}O \text{—} Cl^- \end{matrix}$$

(III) $$\left\{ \begin{matrix} \begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}O \text{—} Cl \\ Br \text{—} Br \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} (Cl \text{—} Br) + CH^3\text{-}CO\text{-}O \text{—} Br \\ (Cl \text{—} Br) \longrightarrow Br \text{—} Cl \quad (1) \end{matrix} \\ \begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}O \text{—} Cl \\ Br \text{—} Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}O^- \\ | \\ Br \end{matrix} + Cl \text{—} Cl \end{matrix} \right.$$

Schützenberger a réalisé la préparation de l'acétate de brome en opérant à basse température et jusqu'à décoloration, c'est-à-dire avec un défaut de brome, ce qui s'opposait à la mise en liberté de chlorure de brome.

En 1923, P. Walden (2) a indiqué que les *halogènes libres* donnent des solutions electrolysables dans divers solvants et que ce phénomène ne peut s'expliquer que par la formation de cations et d'anions du même élément, justifiant ainsi la formule polaire $Br \text{—} Br$, qui fait de la molécule de brome, le bromure de brome. Cependant, ce travail a été refuté par Bruner et ses élèves (3) qui attribuent à des impuretés du brome la conductibilité observée par Walden.

Dans les *hydrures des métaux alcalins et alcalino-terreux* préparés par Moissan, nous avons affaire, comme dans l'hydrure cuivreux de Wurtz, à de l'hydrogène négatif, ainsi que l'indique le schéma de décomposition de ces corps par l'acide chlorhydrique :

$$Na \text{—} H + H \text{—} Cl \longrightarrow H \text{—} H + Na \text{—} Cl$$

sur lequel Jones a attiré l'attention (4).

Cette interprétation est d'ailleurs confirmée par l'électrolyse des hydrures alcalins qui libère de l'hydrogène à l'*anode* (5).

On pourrait multiplier ces exemples de réactions d'apparence anormale, qui ne peuvent être interprétées correctement que dans la théorie polaire. Celle-ci pourrait se résumer, sans avoir recours à la constitution électronique des atomes, qui en est cependant le véritable fondement, dans les quelques règles suivantes :

1° Les *éléments* peuvent se ranger suivant une liste linéaire, dans un ordre tel, que dans leurs composés binaires, chacun soit positif par rapport à ceux qui le précèdent et négatif par rapport à ceux qui le suivent.

(1) Le chlore est plus négatif que le brome, et il y a transfert d'électrons.

(2) P. Walden, *Zeit. physik. Ch.*, 1903, t. **43**, p. 385 et sq.

(3) L. Bruner et A. Galecki, *Zeit. physik. Ch.*, 1913, t. **84**, p. 513. — L. Bruner et E. Bekier, *Zeit. physik. Ch.*, 1913, t. **84**, p. 570.

(4) Jones, *Am.*, 1918, t. **40**, p. 259.

(5) Moers, *Zeit. anorg. Ch.*, 1920, t. **113**, p. 179.

L'ordre des éléments renfermant en particulier la liste Cl, Br, I, H, Na, nous aurons les formules :

$$\mathrm{Br}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{Cl}, \quad \mathrm{I}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{Cl}, \quad \mathrm{H}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{Cl}, \quad \mathrm{Na}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{Cl};$$

$$\mathrm{I}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{Br}, \quad \mathrm{H}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{Br}, \quad \mathrm{Na}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{Br};$$

$$\mathrm{H}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{I}, \quad \mathrm{Na}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{I};$$

$$\mathrm{Na}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{H}$$

Les signes polaires de cette notation sont ceux qu'indique l'électrolyse des composés, lorsque celle-ci est possible.

De même, nous écrirons l'eau $\mathrm{H}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{O}^{-}\!-\!{}^{+}\mathrm{H}$.

C'est l'ancienne classification des éléments de Berzélius qui revit sous forme modernisée. La différence de cette interprétation avec la théorie dualistique réside en ce fait que dans cette dernière, la coupure de la molécule en deux radicaux de signes opposés n'était possible que d'une manière, tandis que dans la théorie électronique la coupure peut se faire entre 2 atomes directement liés suivant les schémas de la théorie des valences (1);

2° Dans une *chaîne* d'atomes les polarités se neutralisent sur la même liaison, ce qui est une expression du principe de la conservation de l'électricité, les molécules résultant de l'union des atomes étant neutres par elles-mêmes.

Il en résulte que les molécules H^2, Cl^2, etc., doivent s'écrire :

$$\mathrm{H}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{H}. \quad \mathrm{Cl}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{Cl}. \quad \text{etc.}$$

3° Dans les réactions chimiques la formation de toute nouvelle liaison n'est possible que par saturation de deux valences de polarités différentes;

4° Lorsqu'au cours d'une réaction chimique, il s'élimine une molécule d'un composé binaire où les polarités des atomes soient inverses de celles prévues par la règle (1), il s'effectue une permutation de signes qui ramène la constitution polaire du corps à celle que cette règle prévoit ($\mathrm{H}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{Cl}$).

Cette isomérie qui ne peut exister qu'à l'état naissant constitue l' « électromérie » et explique en partie les propriétés remarquables de cet état, ce que Fry a d'ailleurs signalé (2).

Appliquons ces considérations à l'acide hypochloreux et à ses dérivés. Ce corps dérive lui-même de l'eau dont les propriétés s'expliquent le mieux par la formule $\mathrm{H}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{O}^{-}\!-\!{}^{+}\mathrm{H}$ dont le type se conserve dans KOH et K^2O.

La formule $\mathrm{Cl}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{O}^{-}\!-\!{}^{+}\mathrm{H}$ est appuyé sur les faits suivants :

1° *Hydrolyse du chlore* (3) :

$$\mathrm{Cl}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{Cl} + \mathrm{H}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{OH} \longrightarrow \mathrm{H}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{Cl} + \mathrm{Cl}^{+}\!-\!{}^{-}\mathrm{OH}$$

(1) C'est la « théorie unitaire modifiée » à laquelle fait allusion Schutzenberger au cours du travail précité.

(2) Fry, *Am. J.*, 1914, t. 36, p. 270.

(3) Fry, *Zeit. phys. Ch.*, 1911, t. 76, p. 388.

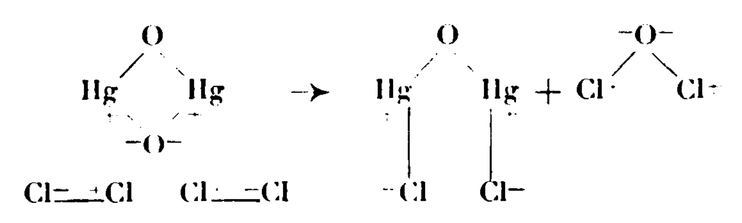
2° *Formation du chlorure d'azide* (1) :

$$N^3{}^{-}\!\!—\!\!{}^{+}Na + Cl{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}OH \longrightarrow N^3{}^{-}\!\!—\!\!{}^{+}Cl + Na{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}OH$$

Il est bon de remarquer que le sens de cette réaction est contraire à ce que prévoit l'interprétation habituelle, qui est en faveur de la formation de chlorure de sodium ;

3° *Electrolyse de ClOH* (2) : Ce corps se comporte comme électrolyte amphotère, ce qui conduit à admettre Cl^+ dans ce composé.

La permanence du type $H{}^{+}\!\!—\!\!O\!\!—\!\!{}^{+}H$ se remarque également dans l'anhydride hypochloreux Cl^2O formé suivant l'équation :



Le tableau suivant résume donc la constitution polaire des types les plus simples des dérivés substitués de l'eau :

$$H{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}O{}^{-}\!\!—\!\!{}^{+}H$$

$$K{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}O{}^{-}\!\!—\!\!{}^{+}H \qquad\qquad Cl{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}O{}^{-}\!\!—\!\!{}^{+}H$$

$$K{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}O{}^{-}\!\!—\!\!{}^{+}K \qquad\qquad Cl{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}O{}^{-}\!\!—\!\!{}^{+}Cl$$

$$K{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}O{}^{-}\!\!—\!\!{}^{+}Cl$$

Nous sommes conduits à admettre une formule polaire analogue pour l'hypochlorite d'éthyle, $C^2H^5{}^{+}\!\!—\!\!O\!\!—\!\!{}^{+}Cl$, formé suivant l'une ou l'autre des deux équations :

$$\begin{matrix} C^2H^5{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}O{}^{-}\!\!—\!\!{}^{+}Na \\ Cl{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C^2H^5{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}O_{-} \\ | \\ Cl^{+} \end{matrix} + \begin{matrix} Na^{+} \\ | \\ Cl^{-} \end{matrix}$$

ou :

$$\begin{matrix} C^2H^5{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}O{}^{-}\!\!—\!\!{}^{+}H \\ Cl{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}ONa \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C^2H^5{}^{+}\!\!—\!\!{}^{-}O_{-} \\ | \\ Cl^{+} \end{matrix} + \begin{matrix} H^{+} \\ | \\ O^{-}\!-Na \end{matrix}$$

II. — *Action des hydracides et des halogènes sur l'hypochlorite d'éthyle.*

On sait que l'acide hypochloreux réagit sur l'acide chlorhydrique pour donner du chlore et de l'eau. Par analogie, nous avons fait réagir l'*acide chlorhydrique* pur, en solution étendue sur l'hypochlorite d'éthyle : nous avons observé un vif dégagement de chlore, accompagné d'une régénération de l'alcool. La réaction est très violente, presque explosive.

(1) RASCHIG, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 4194.
(2) W. A. NOYES et A. WILSON, *Am.*, 1922, t. **44**, p. 1630.

De même que la réaction observée par Wurtz :

$$\begin{array}{l} Cu\overset{\pm}{}\!\!\!-\!\!\!\overset{\mp}{}H \\ Cl\overset{\mp}{}\!\!\!-\!\!\!\overset{\pm}{}H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} Cu^{+} \\ | \\ Cl^{-} \end{array} + \begin{array}{c} ^{-}H \\ | \\ ^{+}H \end{array}$$

était déterminée par l'attraction des atomes d'*hydrogène* de polarités différentes, de même ici, l'attraction des atomes de *chlore* de polarités différentes détermine la réaction suivante :

$$\begin{array}{l} RO\overset{\mp}{}\!\!\!-\!\!\!\overset{\pm}{}Cl \\ H\overset{\pm}{}\!\!\!-\!\!\!\overset{\mp}{}Cl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} RO^{-} \\ | \\ H^{+} \end{array} + \begin{array}{c} ^{+}Cl \\ | \\ ^{-}Cl \end{array}$$

Ce schéma réactionnel convient à la décomposition des éthers hypochloreux ou de l'acide hypochloreux, R pouvant représenter un radical hydrocarboné ou un atome d'hydrogène.

L'action de l'*acide fluorhydrique* sur l'hypochlorite d'éthyle devrait conduire par analogie avec la réaction précédente au fluorure de chlore $Cl\overset{\pm}{}\!\!-\!\!\overset{\mp}{}F$. En réalité, nous n'avons pu observer de réaction, ce qui doit être attribué certainement au peu d'énergie de la liaison chlore-fluor qui prendrait naissance dans ces conditions.

L'*acide bromhydrique* agit assez modérément sur l'hypochlorite d'éthyle avec production d'une solution orangée.

Le chlorure de brome prévu par l'équation :

$$\begin{array}{r} C^{2}H^{5}O\overset{\mp}{}\!\!\!-\!\!\!\overset{\pm}{}Cl \\ H\overset{\mp}{}\!\!\!-\!\!\!\overset{\mp}{}Br \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C^{2}H^{5}O^{-} \\ | \\ H^{+} \end{array} + \begin{array}{c} Cl^{+} \\ | \\ Br^{-} \end{array} \quad (\backsim)\ (1)$$

étant assez instable, il convenait d'opérer à basse température. L'expérience a été faite un peu au-dessous de 0° et en mettant un excès d'acide bromhydrique, pour éviter l'action secondaire du chlorure de brome formé sur l'hypochlorite d'éthyle. La formation de chlorure de brome a été manifestée en faisant passer un courant lent et prolongé d'éthylène jusqu'à décoloration complète du liquide. L'on épuise à l'éther, sèche la solution éthérée, puis la soumet à distillation. Après le départ de l'éther, la majeure partie du distillat passe à 129° : c'est le point d'ébullition du chlorobromure d'éthylène $BrCH^{2}$-$CH^{2}Cl$. La réaction s'est donc bien passée suivant l'équation ci-dessus.

L'*acide iodhydrique* en solution aqueuse réagit d'une manière analogue, mais avec une grande violence. On obtient un liquide rouge, surmonté de flocons d'iode qui le surnagent par capillarité. L'action de l'éthylène a donné dans ce cas deux produits passant à 97° et 140°. Ce sont les points d'ébullition du dichlorure d'éthylène $ClCH^{2}$-$CH^{2}Cl$ et du chloroiodure d'éthylène ICH^{2}-$CH^{2}Cl$.

Il est probable que le protochlorure d'iode I-Cl s'est décomposé suivant la réaction bien connue :

$$3ICl \longrightarrow ICl^{3} + I^{2}$$

(1) Nous représentons par le signe ($\backsim$) le renversement des polarités conduisant à l'électromère stable, ici $Br\overset{\pm}{}\!\!-\!\!\overset{\mp}{}Cl$.

Le chlorure ICl^3 ainsi formé réagit sur l'éthylène comme un mélange de ICl et Cl^2, ce qui explique la formation simultanée des deux dérivés d'addition de l'éthylène.

L'action du *brome* sur l'hypochlorite d'éthyle, effectuée sans précautions spéciales a donné lieu à une explosion. Il est probable qu'en opérant à basse température et au besoin avec une dilution convenable, on obtiendrait l'hypobromite d'éthyle par la réaction suivante, analogue à celle qui a fourni à Schützenberger l'acétate de brome :

$$C^2H^5O\overset{-}{=\!=}\overset{+}{}Cl + Br\overset{-}{=\!=}\overset{+}{}Br \rightarrow C^2H^5O\overset{-}{=\!=}\overset{+}{}Br + Br\overset{-}{=\!=}\overset{+}{}Cl \quad (\nearrow)$$

Toujours par analogie avec les travaux de Schützenberger, on peut prévoir la préparation possible des éthers hypoiodeux par action du *chlorure d'iode* sur l'hypochlorite d'éthyle selon la réaction :

$$C^2H^5O\overset{-}{=\!=}\overset{+}{}Cl + I\overset{+}{=\!=}\overset{-}{}Cl \rightarrow C^2H^5O\overset{-}{=\!=}\overset{+}{}I + Cl\overset{-}{=\!=}\overset{+}{}Cl$$

III. — *Autodécomposition de l'hypochlorite d'éthyle.*

Il est facile, d'après ces données, d'expliquer l'autodécomposition de l'hypochlorite d'éthyle.

Ce corps se détruit en dégageant du chlore et donnant de l'éthanal à côté d'acétate d'éthyle.

La formation d'acétate d'éthyle s'explique facilement comme l'ont montré Taylor, Mullin et Gammal (1) par la réaction :

$$CH^3CHO + ClOC^2H^5 \rightarrow HCl + CH^3CO\text{-}OC^2H^5$$

L'aldéhyde lui-même résulte de la décomposition :

$$\begin{array}{ccc} CH^3CH & \text{——} & O \\ | & & | \\ H^+ & & -Cl \end{array} \rightarrow CH^3CHO + H\overset{+}{=\!=}\overset{-}{}Cl \quad (\nearrow)$$

Comme nous l'avons montré plus haut, HCl ainsi libéré agit sur une autre fraction de l'hypochlorite restant suivant l'équation :

$$\begin{array}{c} CH^2CH^2O\overset{-}{=\!=}\overset{+}{}Cl \\ \\ H\overset{+}{=\!=}\overset{-}{}Cl \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} Cl^+ \\ | \\ Cl^- \end{array} + CH^3CH^2OH$$

On s'explique ainsi à la fois le dégagement de chlore que nous avons signalé et la mise en liberté d'alcool qui se transforme, au moins partiellement, en dérivés chlorés.

IV. — *Conclusions.*

Dans les éthers hypochloreux, le chlore fonctionne comme *positif*, et par suite, la liaison O-Cl conserve dans ces éthers la même nature que dans l'acide et l'anhydride hypochloreux. Dans l'hypo-

(1) TAYLOR, MULLIN et GAMMAL, *Loc. cit.*

chlorite d'éthyle, la liaison C-O est stable tandis que la liaison O-Cl est rompue facilement par divers réactifs, entre autres par les halogènes et les acides halogènhydriques. Dans ces réactions, l'hypochlorite d'éthyle se comporte plutôt comme l'*éthylate de chlore* que comme un éther de l'acide hypochloreux : le chlore y est à la fois très mobile et positif. L'hypochlorite d'éthyle est en cela analogue à l'*acétate de chlore* préparé et étudié par Schutzenberger.

On connaît donc aujourd'hui toute une série de corps contenant la liaison oxygène-halogène et tous caractérisés par l'extrême mobilité de ce dernier élément : tels sont HO-Cl, NaO-Cl, C^2H^5-O-Cl et leurs analogues.

On peut y joindre le bromotrinitrométhane :

$$(NO^2)^2C{=}\underset{\underset{O}{\parallel}}{N}{-}O{-}Br \quad \text{ou} \quad (NO^2)^2C\text{——}N{-}O{-}Br \text{ (1)}$$

(le second avec un pont O entre C et N)

et l'éther bromonitromalonique (2).

Les vues développées dans le présent travail au sujet des polarités concordent avec celles exposées par William. A. Noyes dans ses nombreux travaux (3).

Nous avons cru indispensable, en outre, d'admettre l'hypothèse du « retournement », pour l'interprétation correcte des faits expérimentaux.

(Laboratoire de Recherches de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse.)

N° 98. — Hydrogénation des aldazines et des cétazines cycliques et acycliques par l'amalgame d'aluminium ; par M. H. MAZOUREWITCH.

(8.6.1925.)

En soumettant les phénylhydrazones et les oximes des cétones et des aldéhydes à la réduction par l'amalgame de sodium (4), j'ai réussi à isoler, dans deux cas, des hydrazoïques acycliques, qui représentent les produits intermédiaires de cette réaction. La formation de ces corps peut être expliquée par la formation préalable d'azines correspondantes. Il était donc intéressant d'étudier l'action du même agent réducteur sur les azines isolées.

L'hydrogénation des azines a été étudiée par Th. Curtius et ses

(1) Macbeth et Pratt, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 1356.
(2) Vorlander et Kohlmann, *Ann.*, 1902, t. **322**, p. 239. — Willstaetter et Hottenroth, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 1775. — Graham et Macbeth, *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1109.
(3) Les idées de William A. Noyes sont résumées dans la remarquable conférence qu'il a donnée, le 22 février 1924, à la Société chimique de France. — Voir *Bull. Soc. chim.* [4], 1924, t. **35**, p. 425.
(4) Mazourewitch, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1925, t. **37**, p. 685.

élèves (1) aussi bien en milieu acide qu'alcalin. Ils ont constaté que la réduction de la benzylidène-azine, de ses homologues et de ses dérivés en milieu acide (poudre de zinc et acide acétique) donne des amines primaires et secondaires, à côté d'ammoniaque, tandis que la réduction en milieu alcalin (2) (amalgame de sodium ou sodium et alcool) donne naissance aux hydrazones correspondantes et aux hydrazines bisubstituées symétriques, accompagnées, dans quelques cas, d'amines primaires. Les aidazides de la série acyclique n'ont presque pas été étudiées. En réduisant par le sodium et l'alcool l'aziue de l'aldéhyde isobutyrique, Franke (3) a isolé, comme produit principal, de l'isobutylamine, à côté de quantités insignifiantes de di-isobutylhydrazine symétrique.

En ce qui concerne les cétazines cycliques et acycliques, Th. Curtus et Thun (4) affirment que ces corps sont stables vis-à-vis des réducteurs alcalins; les cétazines de l'acétone et de la méthylpropylcétone ne seraient pas modifiées du tout; la cétazine de l'acétophénone subirait une destruction partielle après un long chauflage avec de l'amalgame.

Darapski (5) a réussi à obtenir, dans l'action de l'amalgame sur l'azine de la benzophénone, l'hydrazine sym. et l'amine primaire correspondantes. Les mêmes produits se forment dans la réduction de cette azine en milieu acide. Kishner (6) a obtenu des résultats semblables en série hydro-cyclique. En réduisant par exemple la cyclohexylidène-azine par l'alcool et le sodium (ainsi que l'azine de la méthylcyclohexanone) il a obtenu la dicyclohexylhydrazine et l'hydrazone $C^7H^{13}NH-N=C^7H^{12}$.

Plus tard, Thiele (7) a soumis la benzylidène-azine à la réduction électrolytique en milieu alcalin et a obtenu ainsi la dibenzylhydrazine. Par contre, il n'a pas pu hydrogéner, dans les mêmes conditions, la diméthyl-cétaziue.

Enfin, tout récemment, Taïpale (8) d'un côté, et Lochte et Bailey (9) de l'autre, ont mis au point, indépendamment les uns des autres, un procédé d'hydrogénation catalytique des azines cycliques et acycliques, en présence de noir de platine ou de palladium ; on obtient avec de bons rendements, les hydrazoïques correspondants, accompagnés de petites quantités d'hydrazones, ainsi que d'amines primaires et secondaires.

En appliquant aux aldazines et cétazines la méthode de réduction par l'amalgame d'aluminium, on pouvait s'attendre à la formation d'hydrazones, d'hydraziues substituées symétriques, ainsi que de

(1) *J. pr. Ch.*, (2), t. **39**, p. 47, 62, 83; t. **67**, p. 113, 180; t. **85**, p. 139, 155, 166, 175, 393, 436, 455. *D. Ch. G.*, t. **34**, p. 557.

(2) *J. pr. Ch.*, t. **44**, p. 161; t. **82**, p. 834.

(3) *Monatsh. f. Ch.*, t. **19**, p. 528.

(4) *J. pr. Ch.*, t. **44**, p. 161.

(5) *J. pr. Ch.*, t. **67**, p. 180.

(6) KISHNER, *J. Soc. Ch. Russe*, 1913, t. **43**, p. 581 et t. **37**, p. 240.

(7) THIELE, *Lieb. Ann.*, t. **376**, p. 261.

(8) TAIPALE, *J. Soc. Ch. Russe*, 1924, t. **54**, p. 638; *D. Ch. G.*, t. **58**, p. 924.

(9) LOCHTE et BAILEY, *D. Ch. G.*, t. **58**, p. 1799.

leurs produits d'hydrogénation plus avancés, c'est-à-dire d'amines primaires et secondaires.

(I) $R{-}CH{=}N{-}N{=}CH{-}R \rightarrow R{-}CH^2{-}NH{-}NH{-}CH^2{-}R$

ou $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}N{-}N{=}C\!\!<\!\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH{-}NH{-}NH{-}CH\!\!<\!\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$

(II) $R{-}CH^2{-}NH{-}NH{-}CH^2{-}R \rightarrow 2R{-}CH^2{-}NH^2$

ou $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH{-}NH{-}NH{-}CH\!\!<\!\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \rightarrow 2\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH{-}NH^2$

(III) $R{-}CH^2{-}NH{-}NH{-}CH^2{-}R \rightarrow (R{-}CH^2)^2{-}NH + NH^3$

$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH{-}NH{-}NH{-}CH\!\!<\!\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \qquad \begin{matrix}(R)(R')CH\\(R)(R')CH\end{matrix}\!\!>NH + NH^3$

Toutes les azines que j'ai étudiées ont été soumises à l'hydrogénation par l'amalgame d'aluminium, préparé d'après Lieben (1), dans les mêmes conditions que j'ai indiquées dans mon premier mémoire.

La réduction a été généralement faite en milieu hydroalcoolique dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux en serpentin, refroidi par un mélange de sel et de glace. On emploie en excès l'aluminium actif (en calculant comme quantité théorique 4 atomes d'hydrogène).

A défaut d'aluminium pur, j'ai été obligé de me servir d'un métal contenant des impuretés; aussi, dans quelques cas, la réduction ne se faisait-elle que lentement. Si le mélange réagissant s'échauffait trop, on refroidissait le ballon dans l'eau froide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

RÉDUCTION DES AZINES ACYCLIQUES

Réduction de l'azine de l'aldéhyde propionique.

Pour la préparation de l'azine, on ajoute peu à peu 19 gr. d'aldéhyde propionique (Eb. 49-53°) à une solution concentrée de 11 gr. de chlorhydrate d'hydrazine et de 12 gr. de carbonate de potasse, en maintenant la réaction pendant tout le temps alcaline. L'azine qui se dépose, se présente, après dessication sur CO^3K^2, sous forme d'une huile jaune claire. Rendement : 10.3 gr.

L'azine brute et mise en solution dans un mélange de 100 cc. d'alcool et de 20 cc. d'eau et soumise à la réduction par 10 gr. d'aluminium amalgamé, ajouté en deux fois. La deuxième portion a été ajoutée deux heures après le début de la réaction. Le mélange s'échauffe modérément pendant toute la durée de la réaction. Après avoir laissé reposer jusqu'au lendemain, on transvase dans un ballon de 1 1/2 litre, on dilue à l'eau et on distille l'alcool et

(1) LIEBEN, *Monatsh. f. Ch.*, 1895, t. 16, p. 228.

l'amine formée jusqu'à disparition de la réaction alcaline, et en recueillant le produit dans deux flacons laveurs remplis de HCl concentré. Le contenu de ces derniers est concentré au bain-marie jusqu'au commencement de cristallisation. La bouillie cristalline obtenue est décomposée par KOH concentrée et l'amine déposée est décantée. On obtient environ 5 gr. d'un produit huileux à forte odeur aminée. A la distillation, presque tout passe au-dessous de 100° (entre 60 et 110°) et représente un liquide mobile et incolore qui est un mélange de propylamine (Eb. 49°) et de dipropylamine (Eb. 110°).

Pour vérifier cette conclusion, j'ai soumis 1,2 gr. de mélange (Eb. 60-110°) à l'action du benzène-sulfochlorure, d'après les indications de Hinsberg (1-2). J'ai obtenu ainsi 3 gr. d'un mélange de benzène-sulfamides, sous forme d'une huile jaune et épaisse, qui a été soumis à une ébullition de 15 minutes avec 15 cc. de potasse à 25 0/0. L'éther enlève au liquide épais, ainsi obtenu, 2 gr. d'un liquide épais constitué par la benzène-sulfamide de la base secondaire.

La solution alcaline est ensuite acidulée par HCl; l'éther enlève à cette solution acide 1,2 gr. de benzène-sulfamide de la base primaire.

Ces essais démontrent que le mélange obtenu est composé d'amine primaire et secondaire, avec prédominance notable de la seconde.

La présence d'amine primaire et secondaire a été en outre démontrée, d'après Hinsberg (1), par les réactions colorées qualitatives faites sur les β-anthraquinone-sulfamides, qui ont été obtenues à partir des chlorhydrates des bases, régénérées par chauffage des benzène-sulfamides mentionnés ci-dessus par chauffage de ces derniers en tubes scellés avec HCl concentré à 145-150° pendant 2 heures. (Pour isoler les amines pures, le contenu des tubes a été additionné d'un excès de KOH concentré et distillé, en recueillant le distillat dans HCl concentré.)

La solution alcoolique de la β-anthraquinone-sulfamide de la base primaire se colore dans les conditions indiquées par Hinsberg en jaune intense. La solution de la β-anthraquinone-sulfamide de la base secondaire a donné, dans les mêmes conditions, une coloration jaune paille. Ces données établissent donc que la réduction de l'azine de l'aldéhyde propionique conduit à la formation de propyl- et de di-propylamine.

Réduction de l'azine de l'aldéhyde isobutyrique.

L'azine a été préparée en ajoutant, à froid, goutte à goutte, 20 gr. d'aldéhyde isobutyrique (Eb. 62-70°) à une solution de 9,5 gr. de chlorhydrate d'hydrazine et de 10 gr. de K^2CO^3 dans 100 cc. d'eau. La réaction se fait avec échauffement. Comme vers la fin le milieu était devenu acide, j'ai du rajouter du K^2CO^3, jusqu'à réaction alcaline. L'azine déposée est reprise à l'éther et séchée sur K^2CO^3 sec.

(1) Hinsberg, *D. Ch. G.*, t. 38, p. 906.
(2) Hinsberg, *D. Ch. G.*, t. 33, p. 3527.

Après distillation de l'éther, il reste 11,3 gr. d'un liquide mobile qui est dissous dans 100 cc. d'alcool et 20 cc. d'eau et réduit par 12 gr. d'aluminium amalgamé, ajouté en deux fois (la deuxième portion a été ajoutée au moment où la réaction commençait à se ralentir). La réaction a duré au total 5 heures. Comme l'échauffement était assez fort, le ballon a été refroidi de temps en temps dans l'eau froide. Après avoir laissé reposer jusqu'au lendemain, le mélange fut traité comme dans le cas précédent.

On a obtenu finalement 4,5 gr. d'un liquide mobile à forte odeur aminée qui a donné, à la rectification, les fractions suivantes :

		gr
I. —	63-72°	1
II. —	72-125°	0,3
III. —	125-135	1,7

Toutes ces fractions représentent des liquides incolores et mobiles à forte odeur aminée. On obtient un faible résidu liquide.

La fraction 63-72° a été transformée en chloroplatinate (0,3 gr. d'amine et 0,5 gr. $PtCl^4$) en solution alcoolique. Ce dernier se dépose en petits cristaux jaunes, qui ont été recristallisés dans l'alcool additionné de quelques gouttes d'HCl.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1260$; Pt. $0^{gr},0432$. — Trouvé : Pt, 0/0, 34.28. — Calculé pour $(C^4H^{11}N.HCl)^2\ PtCl^4$: Pt 0/0, 35.07.

Le résultat de l'analyse, ainsi que le point d'ébullition du produit concordent avec celui de l'isobutylamine, qui distille, en effet, à 66°.

Etude de la fraction 125-135°. — En additionnant une solution chlorhydrique de cette amine de $AuCl^3$, il se forme un faible précipité jaune, facilement soluble dans l'eau et l'alcool. Recristallisé dans l'alcool dilué, additionné de HCl, le chloro-aurate se dépose en fines paillettes jaunes, qui ont donné à l'analyse des résultats concordant avec la formule : $[(CH^3)^2.CH.CH^2]^2\ NH.HCl.AuCl^3$ (soit $C^8H^{20}NCl^4\ Au$).

Préparation de l'oxalate. — La solution éthérée de l'amine, additionnée d'une solution d'acide oxalique dans l'éther anhydre, donne un abondant précipité, qui est essoré, lavé à l'éther et recristallisé dans l'alcool. On obtient de petits cristaux blancs qui fondent avec sublimation vers 245-248°.

Analyse. — Subst. $0^{gr},112$; CaO, $0^{gr},0286$. Subst., $0^{gr},1487$; CaO, $0^{gr},2382$.— Trouvé : Ac. oxalique 0/0, 41.36 et 41.29. — Calculé pour $[(CH^3)^2CH.CH^2]^2\ NH.C^2H^2O^4$ (soit $C^{10}H^{21}O^4N$) : ac. oxalique 0/0, 41.49. — Calculé pour $[(CH^3)^2.CH.CH^2.CH^2.NH.NH.CH^2.CH(CH^3)^2]^2.C^2H^2O$: acide oxalique 0/0, 38.46.

Réaction avec l'isocyanate de phényle. — 0,2 gr. d'amine sont additionnés de 0,3 gr. d'isocyanate de phényle; il se produit une vive réaction avec échauffement et formation d'une masse gélatineuse légèrement colorée en jaune. Après deux jours de repos, le produit se prend en une masse cristalline et incolore, facilement soluble dans l'alcool, le benzène et l'acétone. Par cristallisation

lente dans l'alcool dilué, on obtient des tablettes carrées et transparentes, qui se ramollissent vers 98° et fondent à 101-106° en un liquide incolore ; si on laisse refroidir le produit cristallise et fond à la même température.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1320$; azote (à 14° et 757 mm.), 12.3 cc. — Trouvé : N 0/0, 10.86. — Calculé pour $C^6H^5.NH-CO-N(C^4H^9)^2$: N 0/0, 11.29.

Tous ces résultats prouvent que la fraction 125-135° est constituée par la di-isobutylamine, dont le point d'ébullition exact est de 136°.

Etude du résidu. — Le résidu de la distillation, qui passe au-dessus de 135°, a été traité par l'isocyanate de phényle. Il se produit un fort échauffement et le liquide se prend, par refroidissement, en une masse cristalline. Après deux cristallisations dans l'alcool, on obtient des aiguilles incolores, fusibles avec décomposition à 226-228°. La faible quantité de produit obtenu m'a empêché d'en faire l'analyse, mais, autant qu'on peut en juger d'après le point de fusion, ce corps est la 1.2-isobutyl-4-phényl-semicarbazide, formée par combinaison d'une molécule de phénylisocyanate avec une molécule de di-isobutylhydrazine symétrique.

L'hydrogénation de l'azine de l'aldéhyde iso-butyrique donne donc, comme produit principal, la di-isobutylamine, à côté de l'isobutylamine et, probablement, une petite quantité de di-isobutylhydrazine symétrique.

Hydrogénation de l'isopropylidène-azine.

Cette azine a été préparée d'après les indications de Curtius en ajoutant 20 gr. d'acétone à 20 gr. d'hydrate d'hydrazine à 50 0/0, en refroidissant dans l'eau froide. On sature par du carbonate de potasse et on épuise à l'éther. On obtient ainsi 19,5 gr. d'un liquide mobile et légèrement jaunâtre, qui bout principalement à 129-131°.

17 gr. d'azine pure sont dissous dans 180 cc. d'alcool et 20 cc. d'eau et réduits par 18 gr. d'aluminium amalgamé, ajouté en trois fois. On laisse reposer jusqu'au lendemain, on transvase le mélange dans un grand ballon, on dilue à l'eau et on traite comme dans le cas précédent. Le chlorhydrate de l'amine se dépose après concentration suffisante, en formant une masse cristalline épaisse. On la décompose par la potasse concentrée en refroidissant et on distille avec une colonne à 3 boules. Il passe un liquide mobile et incolore à odeur aminée, avec un rendement de 11,5 gr.

Eu rectifiant ce produit, on obtient les fractions suivantes :

1°.	— 30 à 35°	1 gr
2°.	— 35 à 40	1,8
3°.	— 40 à 75	3

Les résultats de la distillation indiquent que la réaction a conduit à un mélange d'iso-propylamine et de di-isopropylamine. (La première bout à 32° et la deuxième à 84°.) L'étude de la fraction supérieure, d'après le procédé de Hinsberg, confirme cette conclusion : 1,1 gr. d'amine (à ébullition 40-75°) a été transformé en benzène-

sulfamide dans les conditions indiquées ci-dessus. Cette dernière se présente sous forme d'un liquide épais jaunâtre, qui a pu être séparé en 0,4 gr. de benzène-sulfamide de base secondaire et 2,7 gr. de benzène-sulfamide de la base primaire. En décomposant les benzène-sulfamides par HCl concentré, en tube scellé, on a régénéré les amines qui ont été identifiées à l'aide de la réaction de Ilinsberg, à l'aide de l'anthraquinone-sulfamide.

Réduction de l'azine de la diéthylcétone.

26 gr. de diéthylcétone et 10 gr. d'hydrate d'hydrazine à 90 0/0, traités dans les conditions indiquées par Curtius, ont donné 21,5 gr. d'azine qui distillait presque entièrement à 190-197°.

10,7 gr. de cette azine sont dissous dans 150 cc. d'alcool et 20 cc. d'eau et réduits par 22 gr. d'aluminium amalgamé, ajouté en 3 portions daus l'espace de 8 à 9 heures. Comme l'aluminium employé dans ce cas-là était de qualité médiocre, la réduction se faisait lentement et une partie du métal est restée non transformée. Le mélange a été laissé en repos jusqu'au lendemain et traité comme dans le cas précédent. Le chlorhydrate obtenu se dépose, après concentration au bain-marie, sous forme d'une masse cristalline colorée en brun. En décomposant cette dernière, par KOH concentrée, on a mis en liberté un liquide jaune, mobile, à forte odeur aminée. A la première distillation, la totalité du produit est passée entre 85 et 110°. Après une seconde rectification, on a isolé 1,4 gr. à 89-93° et 1,1 gr. à 93-95°. La T d'ébullition de la première fraction correspond à celle de l'amylamine primaire $(C^2H^5)^2CH-NH^2$, pour laquelle on indique la température d'ébullition de 90-91°. J'ai préparé, à partir de cette fraction, un chloroplatinate qui se dissout assez bien dans l'alcool et qui cristallise sous forme d'aiguilles aplaties.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1732$; Pt, $0^{gr},0565$. — Trouvé : Pt 0/0, 32.62. — Calculé pour $(C^5H^{11}.NH^2.HCl)^2PtCl^4$: Pt 0/0, 33.39.

Préparation de l'oxalate acide de l'amine. — 0,7 gr. d'amine (Eb. 93-95) et 0,8 gr. d'acide oxalique sec, dissous dans l'éther anhydre, ont donné 1,3 gr. d'oxalate. Ce sel est très soluble dans l'eau, l'acétone et dans l'alcool. Recristallisé dans une petite quantité d'alcool, il se dépose sous forme de petits cristaux blancs qui se ramollissent vers 102-105° et qui fondent à 122-124°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1320$; CaO, $0^{gr},0402$ — Trouvé : ac. oxalique 0/0, 48.94. — Calculé pour $C^5H^{11}.NH^2.C^2H^2O^4$ 1/2 H^2O : ac. oxalique 0/0, 48.39.

Préparation de l'oxalate neutre. — En ajoutant une solution éthérée de 0,6 gr. d'acide oxalique sec à une solution de 1 gr. d'amine dans le même dissolvant, il se dépose un sel blanc et finement cristallisé, beaucoup moins soluble dans l'alcool que le sel acide. Le sel, recristallisé dans l'alcool, fond, en se décomposant vers 218-220°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1235$; CaO, $0^{gr},0262$. — Trouvé : ac. oxalique 0/0, 34.09. — Calculé pour $(C^5H^{11}.NH^2)^2.C^2H^2O^4$: ac. oxalique 0/0, 34.09.

Réduction de l'azine et de la méthylpropylcétone.

Cette azine a été préparée, d'après les iudications de Curtius et de Thun (1), à partir de la méthylpropylcétone et de l'hydrate d'hydrazine. Elle bout à 195-202°.

11 gr. de cette azine sont dissous dans 130 cc. d'alcool et 20 cc. d'eau et réduits par 20 gr. d'aluminium amalgamé, ajouté en 3 fois dans l'espace de 8 à 9 heures. La réduction marche assez lentement avec un faible échauffement. Pour la compléter, le mélange a été laissé en contact pendant 24 heures et distillé comme dans les cas précédents. Le chlorhydrate d'amine obtenu forme, après concentration, une masse cristalline qui est décomposée par KOH concentrée. Elle donne 8,5 gr. d'un liquide jaune à odeur aminée.

La distillation de ce produit a donné 3,6 gr. à 90-93° et 2,7 gr. à 93-97° et 1 gr. à 97-103°. Toutes les fractions obtenues représentent des liquides mobiles et incolores, ayaut une forte odeur aminée. La première fraction, d'après son point d'ébullition, correspond au 2-amino-pentane, pour lequel Tafel (2) indique le P. Eb. 89-90° et Mailhe 90°. Cette conclusion a été confirmée par la préparation de l'oxalate neutre, obtenu en traitant 1 gr. de l'amine (Eb. 92-97°) par 0,5 gr. d'acide oxalique sec en solution dans l'éther anhydre. Ce sel cristallise dans l'alcool sous forme d'une masse cristalline transparente qui se présente, après l'essorage sous forme de paillettes, d'un aspect gras, qui se décomposent vers 220-221°. Ce sel a déjà été préparé par Tafel qui indique le poiut de décomposition de 230°.

Analyse. — Subst., 0gr,1387; Ca, 0gr,0295. — Trouvé : ac. oxalique 0/0, 34.18. — Calculé pour $(C^5H^{11}.NH^2)^2C^2H^2O^4$: ac. oxalique 0/0, 34.09.

Ces résultats indiquent que la réduction de l'azine a donné exclusivement du 2-amino-pentane.

Réduction de l'azine de la dipropylcétone.

Cette azine n'a pas encore été décrite. Pour sa préparation, on ajoute 5 gr. d'hydrate d'hydrazine à 20 gr. de dipropylcétone, en agitant énergiquement. La réaction se fait avec un échauffement spontané qui diminue au bout d'une 1/2 heure.

On a laissé en contact pendant 10 jours, en agitant de temps en temps. La couche surnageante a été reprise à l'éther. Après dessiccation et distillation du dissolvant, on obtient 19 gr. d'un produit transparent jaune clair, ayant une odeur particulière et assez agréable. Après deux distillations de ce corps, on a isolé une fraction passant à 177-181° (sous 101-104 mm.) sous forme d'un liquide jaune transparent, d'odeur agréable. Les fractions inférienres (8 gr.) étaient constituées de cétone non transformée, mélangée d'un peu d'azine. Les dosages d'azote dans la fraction 177-181° ont donné des chiffres un peu trop forts, ce qui indiquerait la présence d'un peu d'hydrazone de la dipropylcétone.

(1) *J. pr. Ch.*, (2), t. **44**, p. 165.
(2) TAFEL, *D. Ch. G.*, t. **19**, p. 1924; t. **22**, p. 1856.

Dans un autre essai, un mélange de cétone et d'hydrazine a été chauffé pendant 2 heures au bain-marie, mais je n'ai pas constaté d'augmentation notable du rendement.

Pour la réduction, je me suis servi du résidu de la distillation, qu'on obtient après distillation de l'azine brute dans le vide jusqu'à la température de 125° sous 90-96 mm.

16 gr. de ce produit sont dissous dans 150 cc. d'alcool et 20 cc. H^2O et réduits par 15 gr. d'aluminium amalgamé, ajouté en trois fois, dans l'espace de 6-7 heures.

Le mélange a été laissé en repos pendant 2 jours et distillé comme dans les cas précédents. Le chlorhydrate isolé formait une masse cristalline compacte qui a été décomposée par KOH concentrée. On obtient ainsi 3,5 gr. d'un liquide brun à odeur aminée. Si on distille ce liquide à la pression ordinaire, la distillation commence vers 120°. A 129-140°, on recueille un liquide incolore et mobile qui attire avidement le gaz carbonique de l'air. L'amine formée correspond, d'après son point d'ébullition, au δ-amino-pentane pour lequel Kishner (1) indique le point d'ébullition 140-141°.

Préparation de l'oxalate. — En faisant agir l'acide oxalique sec sur l'amine en solution éthérée, on obtient un sel finement cristallisé, qui a été purifié par cristallisation dans l'alcool.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1522$; CaO, $0^{gr},0370$. — Trouvé : ac. oxalique 0/0, 28.51. — Calculé pour $(C^7H^{15}.NH^2)^2C^2H^2O^4$. ac. oxalique 0/0, 28.42.

RÉDUCTION DES AZINES AROMATIQUES

Réduction de la benzylidène-amine.

Dans un flacon rempli de CO^2, on mélange 30 gr. d'aldéhyde benzoïque, 18,4 gr. de sulfate d'hydrazine, 20 gr. de carbonate de KOH et 100 cc. d'eau et on agite énergiquement pendant 1 heure, jusqu'à refroidissement complet du mélange qui s'échauffe fortement au début. Les grumeaux cristallins qui se déposent (32,3 gr.) sont recristallisés dans l'alcool, dans lequel ils se déposent en longues aiguilles jaunes, F. 93°.

14 gr. d'azine, dissous dans un mélange chaud de 300 cc. d'alcool et 80 cc. d'eau, sont additionnés de 24 gr. d'aluminium amalgamé, ajouté en trois fois dans l'espace de 8 heures. Pour que l'azine ne se dépose pas, la réduction a été faite avec chauffage continu dans l'eau chaude, jusqu'au moment où la réaction dégage suffisamment de chaleur pour maintenir l'azine en dissolution. On laisse reposer pendant 24 heures, on essore l'alumine dans un entonnoir de Buchner et on lave soigneusement à l'alcool.

La solution alcoolique presque incolore ainsi obtenue est neutralisée par HCl. Après avoir distillé l'alcool, on concentre la solution aqueuse et on décompose la masse cristalline déposée par un excès de KOH et on épuise 3 fois à l'éther. Après avoir séché la solution éthérée sur la potasse et distillé l'éther, on obtient 9,1 gr. d'une

(1) KISHNER, *J. Pr. Ch.*, (2), t. 64, p. 116.

huile jaune claire, transparente et mobile, qui a donné les fractions suivantes :

		gr
1°. —	175-179°	0,5
2°. —	179-184	4,3
3°. —	184-275 (surtout entre 184 et 190°) ...	2,1

Toutes les fractions sont des liquides incolores, tandis qu'il reste dans le ballon un résidu de 1,9 gr. qui cristallise par refroidissement.

Une petite quantité de la fraction 3 a été transformée en chlorhydrate et ce dernier en chloro-platinate. Ce dernier est facilement soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool.

Recristallisé dans l'alcool, additionné de quelques gouttes d'HCl, il se dépose en petites paillettes jaunes qui se décomposent à 204-205° ; si on chauffe rapidement, le sel fond à 208-210°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1990$; Pt, $0^{gr},0340$. Subst., $0^{gr},1231$; Pt, $0^{gr},0386$. — Trouvé : Pt 0/0, 31.19 et 31.35. — Calculé pour $(C^6H^5.CH^2NH^2.HCl)^2PtCl^4$: Pt 0/0, 31.25.

Préparation de l'oxalate neutre. — 1,2 gr. d'amine de la fraction 3 et 0,3 gr. d'acide oxalique sec, mélangés en solution éthérée, ont donné un oxalate qui se présente sous forme d'un précipité blanc micro-cristallin qui a été soigneusement lavé à l'éther et recristallisé à l'alcool. On obtient ainsi de longues aiguilles aplaties qui fondent en se décomposant à 200-202°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1889$; CaO, $0^{gr},0252$. Subst., $0^{gr},1523$; CaO, $0^{gr},0286$. — Trouvé : ac. oxalique 0/0, 30.25 et 30.14. — Calculé pour $C^{14}H^{18}N^2.C^2H^2O^4$: ac. oxalique 0/0, 29.60.

A titre de comparaison, j'ai également préparé l'oxalate de la fraction 2. Ce dernier s'est montré comme étant tout à fait identique au premier. La masse cristalline, restée dans le ballon après la distillation et qui est fortement alcaline, a été transformée en chlorhydrate qui est facilement soluble dans l'eau. Il se dépose dans ce dissolvant, sous forme d'aiguilles, fusibles avec décomposition à 249-250°. Ce P. F. correspond à celui du chlorhydrate de la benzylamine pour lequel Curtius indique dans un cas le P. F. 246° et dans un autre cas 256°. Schiff signale pour le même sel, le P. F. 240°. Il faut signaler qu'au cours de la préparation du chlorhydrate de cette masse cristalline, on perçoit nettement l'odeur de l'aldéhyde benzoïque et on observe la formation d'aiguilles huileuses qui signalent, peut-être, la présence d'une petite quantité de l'hydrazone $C^6H^5.CH=N-NH-CH^2.C^6H^5$, qui se décompose, sous l'action de l'acide, en aldéhyde benzoïque et en hydrazine correspondante.

Le point d'ébullition de la 2e fraction, ainsi que tous les autres résultats, indiquent que la réduction a donné exclusivement de la benzylamine, pour laquelle on indique les P. Eb. 183 et 185°, accompagnée peut être d'une petite quantité d'hydrazone.

Réduction de l'azine de la phényléthylcétone.

L'azine a été préparée de la manière suivante :

Un flacon muni d'un bouchon à l'émeri et rempli de 9,8 gr. de sulfate d'hydrazine, 50 cc. d'eau et 11 gr. de carbonate de potasse et 20 gr. d'éthylphénylcétone. Ce mélange est énergiquement agité pendant deux heures et laissé ensuite au repos à la température ordinaire, en agitant de temps en temps. Après un repos assez prolongé, il se dépose des cristaux jaunes qui sont essorés et séchés sur du papier filtre. On en obtient environ 16 gr. En les faisant cristalliser dans l'alcool, on obtient des aiguilles aplaties (10,3 gr.) qui se ramollissent vers 62° et qui fondent à 65-66°.

Dans un autre essai, on a préparé un mélange de 13 gr. de sulfate d'hydrazine, 30 cc. d'eau, 14,5 gr. de carbonate de KOH et 26 gr. de cétone. Après 5 heures de repos, le mélange a été chauffé pendant 1 heure au bain-marie. Il se sépare nettement en deux couches. Par refroidissement et repos, la couche surnageante s'est prise peu à peu en grumeaux cristallins qui ont envahi peu à peu tout le liquide. Ces cristaux sont essorés et traités comme dans le cas précédent. On obtient 23,5 gr. de cristaux bruts qui donnent, après cristallisation, 18,5 gr. d'azine pure. P. F. 66-67°. En faisant cristalliser l'azine lentement dans le toluène, on obtient de gros cristaux transparents, colorés en jaune-orangé.

Analyse. — Subst., 0gr,1491 ; azote, 13,3 cc. (à 13° et 755 mm). — Trouvé : N 0/0, 10.39. — Calculé pour $C^{18}H^{20}N^{2}$: N 0/0, 10.60.

Réduction de l'azine. — 15 gr. d'azine pure ont été dissous dans 230 cc. d'alcool et 20 cc. d'eau et réduits par 24 gr. d'aluminium amalgamé, comme dans les cas précédents. Au cours de la réduction, le mélange a été chauffé dans l'eau tiède jusqu'à ce que la réaction soit complètement arrêtée. Après deux jours de repos à la température ordinaire, l'hydroxyde d'aluminium a été essoré et soigneusement lavé à l'alcool. La solution alcoolique, diluée du même volume d'eau, a déposé une petite quantité de grumeaux cristallins, qui étaient constitués par de l'azine non attaquée. La solotion hydro-alcoolique filtrée est neutralisée par HCl. Elle a donné, après le traitement usuel, un chlorhydrate sirupeux, qui a été décomposé par un excès de KOH. On ajoute de la potasse solide jusqu'à saturation complète et on reprend l'huile déposée par l'éther. Après dessiccation sur KOH et distillation, on obtient 6,6 gr. d'une huile brunâtre. d'odeur aminée. La distillation a donné les fractions suivantes :

		gr.
I. —	Jusqu'à 200°	0,7
II. —	201 à 206°	2,2
III. —	206-285° (surtout entre 206 et 215°)	2,2

Les deux premières fractions représentent des liquides incolores, d'odeur aminée, tandis que la fraction 3 possède une odeur ami[illegible] désagréable, mélangée d'une odeur de carbure. Le point d'ébullition de la fraction II, soit 201-206, correspond tout à fait au P. [illegible]

de l'amino-propylbenzène (phénylpropylamine), Eb. 204-206° obtenue pour la première fois par Konovaloff (1) dans la réduction du 1-nitro-propylbenzène. Les propriétés du chloro-platinate, du chloroaurate et de l'oxalate, obtenus à partir de cette fraction (ainsi que à partir de la fraction III), confirment cette conclusion.

Préparation du chloroplatinate. — Le chlorhydrate de l'amine a été transformé en chloro-platinate en solution aqueuse; celui-ci cristallise dans l'eau, acidulée par HCl, en aiguilles aplaties, jaune orangé, fusibles vers 200-202° avec décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,1668; Pt, 0gr,0468. Subst., 0gr,2220; Pt, 0gr,0639. — Trouvé : Pt 0/0, 28.05 et 28.78. — Calculé pour $(C^9H^{11}NH^2HCl)^2PtCl^4$: Pt 0/0, 28.67.

Préparation du chloro-aurate. — Une petite quantité de chlorhydrate de l'amine, additionnée de chlorure d'or, en solution aqueuse, a donné de petits cristaux qui se posent dans une petite quantité d'eau acidulée, sous forme de fines aiguilles jaunes.

Analyse. — Subst. : 0gr,0704; Au, 0gr,0208 — Trouvé : Au 0/0, 29.54. — Calculé pour $(C^9H^{11}NH^2.HCl)^2AuCl^3$; Au 0/0, 30.47.

L'action de HCl sur l'amine montre que ces fractions ne sont pas homogènes. En effet, quand on fait agir HCl, on observe la séparation d'une petite quantité de gouttelettes huileuses formées d'un produit neutre à odeur de carbure. Ce corps a été enlevé par l'éther, mais vu sa quantité insignifiante, il n'a pas pu être examiné de plus près.

La fraction III a été également transformée en chlorhydrate et on a également observé la présence d'une petite quantité de corps neutres. Le chlorhydrate a été transformé, comme ci-dessus, en chloroplatinate qui a été purifié par cristallisation dans l'eau.

Analyse. — Subst., 0gr,1521 ; Pt, 0gr,0432. Subst., 0gr,2202; Pt, 0gr,0628. — Trouvé : Pt 0/0, 28.40 et 28.53. — Calculé pour $(C^9H^{11}NH^2.HCl)^2PtCl^4$: Pt, 28.67.

1,2 gr. de l'amine de la fraction III, additionnés de 0,4 gr. d'acide oxalique sec en solution éthérée, ont donné un oxalate qui est facilement soluble dans l'eau et moins soluble dans l'alcool. Il fond avec décomposition à 193-195°.

Analyse. — Subst., 0gr,1542; CaO, 0gr,0245. Subst., 0gr,1362; CaO, 0gr,0214. — Trouvé : ac. oxalique 0/0, 25.48 et 25.18. — Calculé pour $(C^9H^{11}.NH^2)^2C^2H^2O^4$; ac. oxalique 0/0, 25.00.

Ces résultats indiquent que la fraction III est également constituée surtout par l'amino-propylbenzène.

Nous voyons que la réduction de l'azine de l'éthyl-phénylcétone donne l'amine primaire correspondante, à côté d'une petite quantité d'un corps neutre de constitution inconnue.

Bien que je n'ai étudié jusqu'à présent qu'un petit nombre d'azines cycliques et acycliques au point de vue de leur hydrogénation par

(1) Konovaloff, *J. Soc. Ch. Russe*, t. **25**, p. 539.

l'aluminium amalgamé, les résultats acquis montrent déjà que dans tous les cas, sans exception, les azines sont réduites en milieu neutre, avec formation principalement d'amines primaires. Cette réaction peut donc être recommandée comme un procédé de préparation de ces amines, d'autant plus que les azines sont des corps facilement accessibles. Dans quelques cas, les amines primaires sont accompagnées d'amines secondaires et dans l'un de ces cas on a constaté la formation d'un corps neutre qui est probablement un hydrocarbure. A l'exception d'un seul cas (qui, d'ailleurs, n'a pas été identifié exactement) je n'ai pas réussi à mettre en évidence la formation des composés hydrazoïques dont les amines sont des dérivés.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de M. le professeur S. N. Reformatsky.

Kieff, 1924. Laboratoire de Chimie organique de l'Université. (Institut de l'instruction Publique.)

N° 99. — Réduction électrolytique à l'ébullition de l'acide benzoïque; par MM. V. DECANS et J. DUFOUR.

(16.5.1925.)

HISTORIQUE

Vers 1905 Mettler réduisit électrolytiquement l'acide benzoïque en alcool benzylique par 2 procédés : l'un à froid, l'autre à chaud.

Procédé à froid. — 1° Electrolyte cathodique dissolvant de l'acide :

30	grammes de	SO^4H^2
70	—	d'alcool éthylique

2° Electrolyte anodique :

Solution aqueuse de SO^4H^2 à 30 0/0

3° Température : comprise entre 20 et 30° C.

Procédé à chaud. — 1° Electrolyte cathodique dissolvant de l'acide :

30	grammes de	SO^4H^2
35	—	d'alcool
35	—	d'eau

2° Electrolyte anodique :

C'est toujours une solution aqueuse de SO^4H^2 à 30 0/0;

3° Température : comprise entre 50 et 60° C.

La densité cathodique dans ces 2 procédés étant de 6 à 12 ampères par dm^2.

Le rendement en produit : 75 à 80 0/0.

Quantité d'électricité : 2 à 5 fois supérieure à la quantité théorique.

La réaction est celle-ci :

$$C^6H^5CO^2H + 2H^2 \rightarrow C^6H^5CH^2OH + H^2O$$

ÉLECTROLYSE SANS ALCOOL A L'ÉBULLITION

Si nous comparons la composition du solvant de l'acide benzoïque et la température d'électrolyse des 2 procédés de Mettler, nous remarquons que, dans le procédé à chaud, il utilise déjà la propriété de cet acide d'être plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Ce fait lui a permis de supprimer la moitié de l'alcool qui servait de solvant. C'est en partant de ce principe que nous sommes arrivés à notre procédé.

Nous sommes allés plus loin que Mettler. Nous avons supprimé totalement l'alcool en le remplaçant par de l'eau, mais nous avons porté la température à l'ébullition. Les conditions étant changées, il nous a fallu doubler la concentration de SO^4H^2 et augmenter la densité cathodique. A l'ébullition l'acide benzoïque est notablement soluble dans l'eau, tandis qu'à froid il est pratiquement insoluble. A 60° C, même, sa solubilité n'est pas très grande dans l'eau non alcoolisée.

On aperçoit donc l'avantage immédiat de la suppression de l'alcool. Un autre avantage est d'arriver à un rendement du courant bien supérieur à celui de Mettler. On pourrait nous reprocher d'employer des calories pour maintenir l'ébullition, mais en réalité il faut chauffer très peu, l'effet joule entrant en grande partie dans e chauffage.

Théorie de la réaction.

Comme nous l'avons vu la réaction est la suivante :

$$C^6H^5CH^2OH + 2H^2 \rightarrow C^6H^5CH^2OH + H^2O$$

Cette réaction paraît brutale, car, en aucun moment, ou ne peut isoler l'aldéhyde benzoïque, ni même en sentir l'odeur. Mais en réalité on est obligé de passer par son intermédiaire, absolument comme lorsque l'on électrolyse un éther-sel; la réduction se fait en 2 stades. Or, dans notre électrolyse, il se fait un peu d'éther-sel, par action de l'acide benzoïque sur l'alcool benzylique formé. C'est le benzoate de benzoyle :

$$C^6H^5CO^2CH^2C^6H^5$$

Suivons la réduction de cette petite quantité d'éther-sel et de l'acide benzoïque, en établissant un parallélisme entre eux. Quoique l'on ne puisse pas isoler les corps de la première hydrogénation partielle, on peut en prouver la formation. On est forcé, en effet, de passer par l'aldéhyde pour aller de l'acide à l'alcool correspon-

dant. Mais par analogie avec la réduction de l'éther-sel, le fait semblera plus évident :

1° Le benzoate de benzoyle donne : 1re étape :

$$C^6H^5CO^2CH^2C^6H^5 + 2H \rightarrow C^6H^5CH\begin{cases}OH\\OCH^2C^6H^5\end{cases}$$

Ce composé ne peut s'isoler, mais les produits de son hydrogénation en prouvent l'existence :

2e étape : L'hydrogénation se fait de deux manières :

(A) $$C^6H^5CH\begin{cases}OH\\OCH^2C^6H^5\end{cases} + 2H \rightarrow 2C^6H^5CH^2OH$$

Ou revient donc à l'alcool benzylique.

(B) $$C^6H^5CH\begin{cases}OH\\OCH^2C^6H^5\end{cases} + 2H \rightarrow H^2O + (C^6H^5CH^2)^2O$$

Or, par distillation fractionnée des produits de la réduction ou trouve la présence de cet éther-oxyde qui bout à 296°. Donc, le composé intermédiaire s'était fait ;

2° L'acide benzoïque donne, par une réaction parallèle :

$$C^6H^5CO^2H + 2H \rightarrow C^6H^5CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

glycol instable qui se déshydrate en :

$$C^6H^5CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \rightarrow H^2O + C^2H^5COH$$

Cette benzaldéhyde ne peut pas s'isoler, car elle s'hydrogène immédiatement eu alcool benzylique, par fixation de 2 H.

Mais ce que l'on peut isoler, par distillation fractionnée, c'est le glycol α secondaire provenant de son hydrogénation incomplète :

$$2C^6H^5COH + 2H \rightarrow C^6H^5CHOHCHOHC^6H^5$$

Ce glycol, l'hydrobenzoïne, peut se présenter sous 2 formes :

{ L'hydrobenzoïne qui fond à 134°
{ L'isohydrobenzoïne qui fond à 119°

Par distillation fractionnée des produits de la réduction, nou

avons pu isoler de petites quantités d'isohydrobenzoïne fondant à 119°, ce qui prouve la formation momentanée d'aldéhyde benzoïque dans une électrolyse qui paraît brutale à première vue.

Au point de vue électrique notre méthode donne un rendement du courant de 90 0/0 contre 45 0/0 dans le procédé Mettler. On retrouve donc les 2 avantages : économie d'alcool et d'électricité.

Appareil.

L'électrolyseur est constitué par un gobelet séparé en 2 compartiments par un vase poreux. Nous avons placé la cathode dans l'intérieur de ce vase, ce qui convient mieux à une fermeture bien étanche avec réfrigérant à reflux.

L'anode est dans le compartiment annulaire compris entre le gobelet et le vase poreux. Il est nécessaire de placer une rondelle de plomb sous le vase poreux car les soubresauts de l'ébullition feraient casser le gobelet par celui-ci.

Le bouchon est en caoutchouc pour éviter une fuite d'hydrogène que l'on doit pouvoir recueillir sur la cuve à eau. il est percé de 3 trous, l'un pour la tige de plomb de la cathode, l'autre pour la tige d'un réfrigérant à reflux et dans le 3e est encastré un large tube de verre (tube à essais sans fond) par lequel on introduit l'acide benzoïque. En marche normale, ce tube est lui-même fermé par un bouchon. Le réfrigérant est surmonté d'un tube à dégagement plongeant dans une cuve à eau. On peut ainsi recueillir l'hydrogène non absorbé et le comparer à la quantité d'hydrogène dégagé pendant le même temps par un voltamètre à soude placé en série sur le circuit de l'appareil. De cette manière on peut établir le rendement en hydrogène absorbé et simultanément le rendement du courant. Les électrodes sont en plomb. Il faut éviter la présence de métaux étrangers qui feraient décroître la surtension de ce métal.

L'anode est une lame de plomb rectangulaire enveloppant le poreux.

La cathode est constituée par une lame de plomb rectangulaire enroulée en spirale, elle a dû être préalablement oxydée et réduite électrolytiquement pour être rendue très poreuse. La surface apparente est de 13 cm. × 6 cm. c'est-à-dire 78 cm² pour notre appareil. L'appareil est chauffé par un Bunsen.

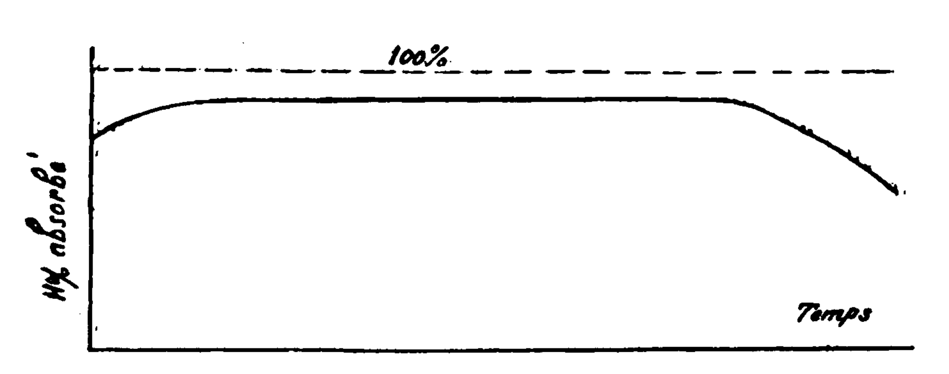
Mode opératoire. — L'électrolyte anodique a toujours la même concentration en acide sulfurique que le solvant de l'acide benzoïque qui se trouve à la cathode; il doit avoir en effet, le même point d'ébullition que le liquide cathodique, car étant à l'air libre il pourrait se produire des projections et une évaporation trop intense avant que ce liquide cathodique n'ait commencé à bouillir.

Notre appareil est à marche continue. En marche normale on remplace au fur et à mesure l'acide benzoïque qui a été réduit de façon à en conserver un léger excès dans l'appareil. Nous préparons à cet effet des paquets de 5 grammes que nous introduisons en 1 ou 2 fois.

Il faut donc connaître le rendement en hydrogène absorbé et le nombre d'Ah consommés pour savoir la quantité d'acide benzoïque réduite et celle qu'il faut ajouter.

Nous prenons dans ce but le rendement toutes les 1/2 heures, en recueillant simultanément, pendant le même temps l'hydrogène dégagé par l'appareil et par le voltamètre en série.

La courbe normale en fonction du temps a la forme suivante, elle se rapproche plus ou moins de 100 0/0 suivant les conditions physiques de l'électrolyse, que nous étudierons plus loin.



La partie incurvée de gauche correspond à la mise en marche, la partie rectiligne à la marche normale, et la partie incurvée de droite correspond au temps d'arrêt de l'appareil.

Pour arrêter, en effet, on n'ajoute plus d'acide benzoïque. L'hydrogène est de moins en moins absorbé, et lorsque le rendement tombe au-dessous de 20 0/0, on coupe le courant et on verse le contenu du poreux dans un bécher. Une huile surnage l'électrolyte ; c'est cette huile qui contient l'alcool benzylique.

On décante et l'électrolyte peut reservir. Si l'on n'avait pas laissé décroître la quantité d'hydrogène absorbé au-dessous de 20 0/0, par refroidissement, l'huile aurait pu se solidifier, car elle contient en dissolution trop d'acide benzoïque non réduit ou d'isohydrobenzoïne, la réduction n'ayant pas été complète.

Dans l'un ou l'autre cas, il faut purifier cette huile. Elle est très acide, on la neutralise exactement avec du carbonate de soude, à chaud et en présence d'eau. On lave l'huile à plusieurs reprises avec de l'eau dans une ampoule à brome pour enlever le sulfate et le benzoate de soude formés. Finalement on la sèche et on peut la distiller.

Détails intéressants. — 1° Pour éviter la diffusion d'une fraction de l'hydrogène à travers la partie émergeante du vase poreux, il est bon de recouvrir cette dernière d'un vernis inattaquable par SO^4H^2 ;

2° Si l'on introduit à la fois beaucoup d'acide benzoïque dans l'électrolyseur, celui-ci se dissout dans l'alcool benzylique formé et cette dissolution, liquide à chaud, devient solide à froid. Si elle monte dans un réfrigérant trop refroidi elle le bouche et il y a danger d'explosion. Deux moyens : 1° Ajouter les paquets de 5 gr. d'acide

benzoïque (paquets dont il a été déjà question) par petites fractions : 2° ajouter les 5 gr. à la fois en refroidissant très peu le réfrigérant (30 à 50°).

Nous allons maintenant étudier les divers facteurs de l'électrolyse.

I. — *Rapport* : $\frac{\text{surface cathodique (cm}^2)}{\text{volume cathodique (cc.)}}$. — Ce rapport s'exprimerait plus correctement par l'expression : rapport de la surface de la cathode en cm² au volume de l'électrolyte cathodique en cc. Il a une grande influence sur l'électrolyse. On serait tenté, pour pouvoir dissoudre une plus grande quantité d'acide benzoïque, d'augmenter la quantité de la solution sulfurique de la cathode. Il semble que plus il y aurait d'acide à réduire, plus la proportion d'hydrogène absorbée serait grande. L'expérience prouve qu'il n'en est pas ainsi dans cette électrolyse. Lorsque ce rapport, que l'on appellera R, devient plus petit que 1/2 l'hydrogénation marche très mal. Il faut :

$$1/1 > R > 1/2$$

Nous pouvons même préciser que, pour notre électrolyse, ce qui convient le mieux est : $R = \frac{1}{1,6}$.

Nous allons à titre d'exemple comparer les résultats de diverses expériences différant seulement par R. Nous en verrons l'influence sur le rendement en hydrogène absorbé.

Comparons-les, dans les expériences où la concentration en acide sulfurique et la densité cathodique produisent le maximum de rendement; c'est-à-dire :

Concentration de SO^4H^2 : 60 0/0
Intensité : $9^A,5$
D. cathodique : $12^A,2$ par dm²

Les essais sont tous de 30 minutes.

Expérience A_1 (R trop petit) : $R = \frac{1}{1.79}$

5 essais ont donné respectivement pour H absorbé

	1er essai	2e essai	3e essai	4e essai	5e essai
H 0/0 absorbé....	72	75.4	73.5	51	21.2

E a varié de 5 volts à 5volts,5

EXPÉRIEMCE B_1 (R normal) $R = \frac{1}{1.6}$

10 essais qui ont donné pour H absorbé

	1er essai	2e essai	3e essai	4e essai	5e essai
H 0/0 absorbé....	82	80.8	85.6	82.2	87
	6e essai	7e essai	8e essai	9e essai	10e essai
H 0/0 absorbé....	96	92.7	63	23.7	12.2

E a varié de 6 volts à $5^{volts},5$

EXPÉRIENCE C_1 (R trop grand) $R = \frac{1}{1.54}$

	1er essai	2e essai	3e essai	4e essai	5e essai	6e essai	7e essai
H 0/0 absorbé....	66	68.5	79	80.3	69.2	30.3	17.2

E a varié de $6^{volts},5$ à $6^{volts},7$

L'influence du rapport R est encore plus grande quand on opère avec de faibles concentrations en SO^4H^2.

II. *Concentration en SO^4H^2.* — La concentration en SO^4H^2 de l'électrolyte a une importance capitale. C'est par là que notre méthode diffère le plus des réductions électrolytiques déjà faites. Mettler employait des électrolytes à 30 0/0, tandis que, l'expérience nous guidant, nous avons dû doubler cette concentration. Les essais ont été des plus concluants.

III. *Densité cathodique.* — C'est aussi un facteur important de l'électrolyse. Elle doit être comprise entre 12 et 13 ampères par dm^2.

L'intensité normale qne nous avons choisie est $9^A,5$, ce qui correspond à une densité cathodique de $12^A,2$ par dm^2.

Rendements en produits. — Dans une expérience bien conduite, avec un électrolyte ayant déjà servi, c'est-à-dire saturé des produits de la réaction, la partie huileuse atteint fréquemment 90 0/0. Mais cette huile n'est pas exclusivement constituée par l'alcool benzylique. La distillation fractionnée nous donne :

$C^6H^5CH^2OH$	75-80 0/0	Ébullition	206°
$(C^6H^5CH^2)^2O$	20-16	—	296
Isohydrobenzoïne	2-1	—	119
Goudrons	3		

Le rendement en alcool benzylique est d'autant plus grand que

le rendement en hydrogène absorbé est considérable. Si ce gaz est rapidement absorbé, l'alcool benzylique reste moins longtemps en contact avec l'acide et l'hydrogénation est plus complète.

CONCLUSION

Avec des appareils plus puissants que le nôtre pouvant contenir plus de liquide cathodique tout en marchant à la même densité de courant, il est à prévoir que les rendements en produits et en courant seraient meilleurs. Quand au rendement en énergie il dépend en grande partie de la porosité du vase.

Dans le cas particulier de l'acide benzoïque, l'électrolyse à l'ébullition nous permet une économie d'alcool. Par un hasard heureux elle permet aussi un meilleur rendement du courant. Mais d'une façon générale elle semble bien plus intéressante encore.

En effet la difficulté de beaucoup d'électrolyses organiques est le choix du solvant qui doit dissoudre le corps à transformer et qui doit être un bon électrolyte. Or, la plupart des solvants des corps organiques sont organiques eux-mêmes. L'électrolyse à l'ébullition permet de penser que le solvant organique peut être remplacé dans certains cas par de l'eau. Cette solution du problème est intéressante car beaucoup de corps organiqnes insolubles dans l'eau froide se dissolvent plus on moins dans l'eau bouillante. L'électrolyse à l'ébullition semble donc assez générale et mérite d'être étudiée en beaucoup d'autres cas, autres que des réductions, soit oxydations, halogénations, etc.

Nos travaux continuent sur l'électrolyse à l'ebullition. L'expérience seule pourra la rendre concluante. Un de ses derniers avantages est aussi un brassage énergique de la masse de l'électrolyte.

(Laboratoire d'électrochimie de l'Université de Toulouse.)

N° 101. — Relations entre les cycles organiques et les propriétés de non-saturation. 2e mémoire (1); par M. B. K. MEREJKOWSKY.

(22.6.1925.)

Essais de synthèse de carbures bicycliques.

J'examinerai dans le présent travail, le problème de la synthèse des hydrocarbures bicycliques, synthèse qui se fait avec une fermeture de chaîne à l'intérieur du cycle et qui mène à des corps appartenant au type du bicyclopentane :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}CH \diagdown \\ \;|\qquad\;\; | \qquad CH^2 \\ CH^2\text{-}CH \diagup \end{array}$$

Par contre, je ne m'occuperais pas des cas, tels que la formation

(1) Premier mémoire v. *Journ. Soc. chim. R.*, 1914, t. **45**, p. 97; *Bull. Soc. chim.* (4), 1914, t. **16**, p. 783; *Chem. Centrbl.*, 1914, t. **1**, p. 2160.

du tricyclène de Wagner et de Godlewsky (1), la synthèse partielle du camphre de Haller (2), la formation de naphtalines substituées de Baeyer et de Perkin (3), ainsi que d'une série d'autres cas analogues.

L'histoire de la synthèse des composés bicycliques prend sa naissance avec la préparation de la *carone*, réalisée par A. Baeyer (4), qui l'a obtenue, en faisant agir la potasse alcoolique sur la *8-bromomenthanone* :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH-CO-CH^2 \\ \vert \qquad\qquad\quad \vert \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \end{array} \!\!>\! CBr \!<\! \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^3\text{-}CH-CO-CH \\ \vert \qquad\qquad\quad \vert \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}$$

Le même auteur (5) a réalisé également un passage analogue qui prend son départ au bromhydrate de la carvone et aboutit à l'*eucarvone* (carénone).

D'autre part, Büchner (6), en faisant agir le diazo-acétate d'éthyle sur le tétrahydro-benzoate d'éthyle a obtenu le 1.2-norcarane-dicarbonate d'éthyle :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\ \vert \qquad\qquad\quad \Vert \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \end{array} + \begin{array}{l} N \\ \Vert \\ N \end{array} \!\!>\! CH\text{-}COOC^2H^5 \longrightarrow$$

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\ \vert \qquad\qquad\quad \vert \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \end{array} \!\!>\! CH\text{-}COOC^2H^5$$

Perkin et Thorpe (7) ont obtenu, en partant de l'acide β.β-dibromodiméthylglutarique et du malonate d'éthyle sodé, l'acide bicyclique suivant :

$$\begin{array}{l} C^2H^5OOCC \\ (CH^3)^2C\!< \\ C^2H^5OOCCH \end{array} \begin{array}{l} C(Na)CO^2C^2H^5 \\ \\ COOCC^2H^5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C^2H^5O^2CC \\ (CH^3)^2C\!< \\ C^2H^5O^2CC \end{array} \begin{array}{l} C(Na)CO^2C^2H^5 \\ \\ CO \end{array} + C^2H^5OH$$

Les travaux auxquels je passe maintenant, portent un caractère un peu différent. Ils commencent par une recherche de Doebner (8), qui a obtenu, en distillant les acides vinylacrylique, sorbique et cinnamylidène-acrylique avec de la baryte anhydre, les cyclo-octa-

(1) *Journ. Soc. chim. R.*, 1897, t. **29**, p. 121; *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 103.
(2) *C. R.*, 1889, t. **109**, p. 68, 112; 1896, t. **122**, p. 446. Voir aussi Bredt et Rosenberg, *Chem. Zeit.*, 1895, t. **19**, p. 1755; *Lieb. Ann.*, 1896, t. **289**, p. 1.
(3) *D. ch. G*, 1884, t. **18**, p. 448. — Perkin, *Journ. Soc. chim.*, 1888, t. **53**, p. 1.
(4) *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 1915; 1895, t. **28**, p. 639, 1586; 1896, t. **29**, p. 3.
(5) *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 810, 1922.
(6) *D. ch. G.*, 1901, t. **32**, p. 3454.
(7) *Journ. chem. Soc.*, 1901, t. **79**, p. 729.
(8) *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 1142, 2129; 1907, t. **40**, p. 146.

diènes correspondants, carbures auxquels il attribue la constitution suivante :

```
R-CH-CH-CH-CH²
  |  |  |  |
R-CH-CH-CH-CH²        (R = H,  CH³  ou  C⁶H⁵)
```

D'autre part, Riiber (1) attribue au dimère du phénylbutadiène une constitution bicyclique :

```
              C⁶H⁵-CH-CH-CH²
                    |  |  |
C⁶H⁵-CH=CH-CH-CH-CH²
```

Les deux premiers carbures de Doebner n'ont été que très peu étudiés et on pourrait, avec le même droit, leur attribuer une constitution différente, surtout si on tient compte des études de Lebedeff, sur la polymérisation des carbures à doubles liaisons.

En ce qui concerne le troisième carbure de Doebner, une étude de Lebedeff et d'Ivanoff (2) a nettement démontré sa constitution. La réaction qui mène à ce carbure, se fait d'après le même schéma que la polymérisation du divinyle et donne un carbure ayant la constitution monocyclique suivante :

```
C⁶H⁵-CH ___ CH²
CH  /       \  CH-CH=CH-C⁶H⁵
    \\      /
     CH ___ CH²
```

Les autres hypothèses, émises au sujet de la constitution de ce corps par Riiber (3), par Doebner et par Staudinger (4) se trouvent ainsi être éliminées.

Les indications de Zelinsky et de Nametkine (5) sur la prétendue obtention du diméthyl-bicyclohexane et du bicyclohexane se sont montrées, d'après les vérifications de Harries (6), comme étant erronées. Le produit que ces auteurs ont obtenu est, en réalité, un mélange presque équimoléculaire de cyclohexane et de dihydrobenzène.

Les données de Wilstätter et de Veraguth (7) sur le bicyclooctène, nous paraissent également un peu douteuses, étant donné que ces auteurs ont admis cette constitution en se basant uniquement sur le fait que le carbure en question fixe une seule molécule d'acide bromhydrique.

(1) *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 2272.
(2) *Journ. Soc. chim. R.*, 1916, t. **48**, p. 997.
(3) *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 2697.
(4) *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 4329.
(5) *Journ. Soc. chim. R.*, 1903, t. **35**, p. 1086; *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. **32**, p. 1205.
(6) *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 819. Ce fait m'a été confirmé au cours de l'entretien particulier que j'ai eu avec M. Zelinsky.
(7) *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 1876; 1907, t. **40**, p. 950; 1908, t. **41**, p. 1485.

Or, nous savons actuellement que presque tous les carbures contenant des systèmes de doubles liaisons conjuguées, donnent lieu au même phénomène.

En discutant les conclusions de Willstätter et de Veraguth, Harries (1) arrive à la conclusion que le produit de ces auteurs possède plus probablement la constitution du cyclo-octadiène :

$$
\begin{array}{l}
CH^2\text{–}CH=CH\text{–}CH^2 \\
| \qquad\qquad\qquad\quad | \\
CH^2\text{–}CH=CH\text{–}CH^2
\end{array}
$$

De même, Zelinsky et Gutt (2) croient que le *cyclo-butène* de Willstätter et de Bruce possède en réalité la constitution du bicyclobutane :

$$
\begin{array}{l}
CH^2\text{———}CH \\
| \qquad\quad / \quad | \\
CH\text{———}CH^2
\end{array}
$$

Or, ces derniers auteurs (3) contestent la validité des arguments de Zelinsky; ils n'estiment pas qu'une telle formule bicyclique soit admissible et ils maintiennent leur point de vue primitif.

Barbier et Grignard (4) signalent la formation de la cétone :

$$
\begin{array}{c}
C\text{–}CH^3 \\
CH \qquad CH^2 \qquad CO \\
\| \qquad\quad | \qquad\quad | \\
CH \qquad CH^2 \qquad C<^{CH^3}_{CH^3} \\
CH
\end{array}
$$

par distillation de l'anhydride de l'acide cis-menthane-dicarbonique (1.8). La constitution n'est démontrée que par le mode de formation.

Je signalerai également un travail de Zelinsky et d'Ouspensky (5), qui pensent avoir obtenu le 3.3-diméthylbicyclo-0.1.3-hexane; en faisant agir la poudre de zinc, en solution alcoolique, sur le bromure correspondant :

$$
\begin{array}{c}
CH^3\text{–}C\text{–}CH^3 \\
CH^2 \qquad CH^2 \\
CHBr \qquad CHBr \\
CH^2
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c}
CH^3\text{–}C\text{–}CH^3 \\
CH^2 \qquad CH^2 \\
CH \text{——} CH \\
CH^2
\end{array}
$$

Ce carbure, qui distille exactement à 115°, présente une exaltation considérable de la réfraction moléculaire, égale à + 1,36 (calculé d'après les données des auteurs $d^{20} = 0,7929$, $n_D^{20} = 1,4329$).

(1) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 671.
(2) *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 4744.
(3) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 1485.
(4) *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 225.
(5) *Journ. Soc. chim. R.*, 1913, t. **45**, p. 831; *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 1466.

Bien que ni l'acide sulfurique, ni le permanganate de potasse n'aient presque pas d'action sur ce carbure, les auteurs l'ont oxydé avec une solution de permanganate à 2 0/0, en employant 50 0/0 de la quantité nécessaire pour une oxydation complète en glycol. Après deux heures de réaction, le carbure a été distillé (une partie du permanganate n'a pas été réduite). Le carbure ainsi récupéré a donné les constantes physiques suivantes :

$$d^{20} = 0,7962 ; \; n_D^{20} = 1,4331 . \text{ Exaltation} = + 1,23$$

qui sont sensiblement pareilles à celles du carbure initial.

Kishner (1) a montré qu'un mélange de carbure saturé et non saturé s'oxyde par le permanganate jusqu'au bout, sans changer de composition relative. En d'autres termes, la vitesse d'oxydation du carbure saturé est égale à celle du carbure non saturé, quand ces deux corps se trouvent mélangés, ce qui représente un exemple de réaction copulée.

Il devient ainsi évident que Zelinsky avait affaire à un mélange de deux hydrocarbures, avec prédominance de carbure non saturé. La constitution de ces deux corps peut être interprétée de deux manières différentes. Je reviendrai plus loin sur ce point particulier.

Ouspensky (2) a repris ce travail dans un cas analogue et il a obtenu un carbure qui serait, d'après lui, le 3-phénylbicyclo-0.1.3-hexane. Il a établi que, l'action de la poudre de zinc sur le dibromure provoque, dans les deux cas, une isomérisation, avec formation d'au moins 70 0/0 de carbure non saturé. Les carbures récupérés après des oxydations partielles répétées, présentaient toutefois une exaltation de la réfraction moléculaire qui est plus élevée, que celle qu'on envisage comme exaltation normale due à la présence du noyau triméthylénique (soit 0,67). Ouspensky a en effet obtenu, pour son carbure diméthylé, une exhaltation de 0,82 et pour le carbure diphénylé de 0,86. Ni Zelinsky, ni aucun de ses collaborateurs, n'ont décrit de transformations chimiques, ni d'autres démonstrations de la constitution de leurs carbures.

En passant maintenant aux travaux de Kishner (3) je me bornerai à mentionner les travaux de cet auteur qui se rattachent au sujet qui est traité dans le présent mémoire.

Kishner a particulièrement étudié une méthode de décomposition des bases pyrazoliniques (qui s'obtiennent par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur les cétones et les aldéhydes) par chauffage de ces bases avec de la potasse et du platine, jouant le rôle de catalyseur.

On obtient, dans ces conditions, comme produit final, le carbure saturé correspondant.

L. Wolff (4) qui opère dans des conditions assez analogues, arrive à des résultats semblables.

Kishner a établi que, dans les cas où le groupe cétonique se trouve

(1) *Journ. Soc. chim. R.*, 1912, t. **44**, p. 1748; 1913, t. **45**, p. 1788.
(2) *Journ. Soc. chim. R.*, 1919, t. **51**, p. 245-257.
(3) *Journ. Soc. chim. R.*, 1912, t. **44**, p. 165.
(4) *Lieb. Ann.*, 1912, t. **394**, p. 86.

en position conjuguée avec une double liaison, il se produit, lors de la décomposition de la base pyrazolinique, une fermeture du cycle, avec formation d'un dérivé triméthylénique, d'après le schéma suivant :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=CH\text{-}CO\text{-}R + N^2H^4 \rightarrow \begin{matrix} & & CH^2 & & \\ R & \diagup & & \diagdown & \\ & >C & & C\text{-}R & \\ R & | & & \| & \\ & NH & - & N & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}CH^2\\|\\CH\text{-}R\end{matrix} + N^2$$

C'est ainsi qu'il a obtenu (en collaboration avec M. Zawadowsky) (1) le carane, à partir de la pulégone. De même, en partant de la camphre-phorone (2), il a obtenu un carbure bicyclique qui présente la même constitution que le carbure de Zelinsky, mais qui possède un groupe méthyle en plus :

$$\begin{matrix} CH^3 & & CH^3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & C & \\ & \| & \\ & C & — CO \\ & | & | \\ & CH^2 & CH\text{-}CH^3 \\ & \diagdown & \diagup \\ & CH^2 & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^3 & & CH^3 & & \\ & \diagdown\diagup & & & \\ & C & — NH & \diagdown & \\ & | & & & N \\ & CH & — C & & \\ & | & | & & \\ & CH^2 & CH^2 & & \\ & \diagdown & \diagup & & \\ & CH^2 & & & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^3 & & CH^3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & C & \\ & \diagup\diagdown & \\ CH & — & CH \\ | & & | \\ CH^2 & & CH^2 \\ & \diagdown\diagup & \\ & CH^2 & \end{matrix}$$

La base pyrazolinique de la camphre-phorone a été débarrassée de la pulégénone, formée en même temps, par saponification partielle par l'acide chlorhydrique à 10 0/0.

Par action de l'acide bromhydrique, suivie d'élimination de HBr à l'aide de KOH, le carbure bicyclique s'isomérise facilement en un dérivé cyclopentanique :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=\begin{matrix} C & — & CH\text{-}CH^3 \\ | & & >CH^2 \\ CH^2 & — & CH^2 \end{matrix}$$

Les propriétés physiques de ce carbure bicyclique diffèrent notablement de celles du produit obtenu par Zelinsky et Ouspensky, ce qui ne peut être attribué à la présence d'un groupe méthyle supplémentaire.

En laissant de côté toute une série de cas analogues, je passerais maintenant à l'examen de deux exemples, réalisés également par Kishner (3) et qui semblent être en contradiction avec les autres faits qu'il a établis.

En décomposant la base pyrazolinique, dérivée de l'isothuyone, il n'a pas obtenu de carbure bicyclique, comme on pouvait s'y

(1) *Journ. Soc. chim. R.*, 1911, t. **45**, p. 1182.
(2) *Journ. Soc. chim. R.*, 1912, t. **44**, p. 849.
(3) *Journ. Soc. chim. R.*, 1912, t. **44**, p. 1756, 1758.

attendre d'après son schéma, mais le carbure monocyclique correspondant :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH-CH<\!\!\begin{matrix} CH^3-C{=}C-CH^3 \\ CH^2-CO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH-CH<\!\!\begin{matrix} CH^3-C{=}C-CH^3 \\ CH^2-CH^2 \end{matrix}$$

D'autre part, en décomposant la base pyrazolinique, dérivée de la carvone, il a abouti à un limonène, qui donne un nitrosochlorure P. F. 105°, ainsi qu'un dibromure cristallisé P. F. 63°.

Je me bornerai à l'exposé de ces quelques exemples bibliographiques et je passerai maintenant à l'exposé des faits nouveaux que j'ai eu l'occasion d'observer moi-même.

En m'intéressant particulièrement aux passages qu'on peut réaliser entre le groupe du limonène à celui du thuyane, j'ai appliqué à ce cas la réaction de Kishner. En effet, nous avons affaire à une réaction avec laquelle on court très peu de risque de phénomènes d'isomérisation.

En décomposant la base pyrazolinique, dérivée de la *carvénone*, je comptais obtenir le *thuyane*, mais en réalité, j'ai obtenu du *menthène-3*, tout à fait homogène et inactif :

CH-CH³ ; CO, CH² ; CH, CH² ; C-CH(CH³)² → CH-CH³ ; C : N, CH² ; NH ; CH², CH² ; C-CH(CH³)² →

[CH-CH³ ; CH, CH² ; CH², CH² ; C-CH(CH³)²] → CH-CH³ ; CH², CH² ; CH, CH² ; C-CH(CH³)²

En reprenant le travail de Kishner sur la carvone, je suis arrivé à des résultats quelque peu différents des siens ; j'ai obtenu notamment des carbures monocycliques, à savoir l'iso-limonène de Tchougaeff (1) et le dipenthène.

Enfin, en partant de la cyclopenténone, j'ai obtenu uniquement le *cyclopentène* :

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH^2-CH^2 \end{matrix}\!\!>CO \rightarrow \begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH^2-CH^2 \end{matrix}\!\!>CH^2$$

et non pas du *bicyclopentane* qui aurait dû se former d'après le schéma de Kishner.

En résumant tous les faits consignés dans la littérature, ainsi que les faits nouveaux que je viens de signaler, on arrive à la

(1) *Journ. Soc. chim. R.*, 1902, t. 36, p. 993.

conclusion suivante : toutes les synthèses de composés bicycliques, qui ont été faites dans des conditions telles qu'il y a eu augmentation du nombre d'atomes de carbone dans le nouveau système, toutes ces synthèses se font très facilement et donnent naissance à des systèmes bicycliques homogènes et sans qu'il y ait de réactions d'isomérisation.

Par contre, la formation d'un cycle nouveau, à l'intérieur d'un groupement cyclique déjà existant, et cela avec conservation du nombre d'atomes de carbone, ne se fait pas du tout, ou bien si elle se fait, la réaction a lieu très difficilement et le processus est presque toujours accompagné de réactions d'isomérisation du groupe bicyclique formé.

Un cycle existant déjà, s'oppose à la création d'un cycle nouveau, formé à l'intérieur de ce premier cycle, s'il n'y a pas d'apport d'énergie externe, sous forme de nouveaux atomes de carbone.

Si on envisage les données de Zelinsky et d'Ouspensky, du point de vue de cette règle, on arrive à la conclusion que ces auteurs ont obtenu en réalité non pas des carbures bicycliques, mais des carbures non saturés, mélangés soit avec des produits de leur réduction (1) (ce qui s'observe toujours dans l'action de la poudre de zinc sur les dibromures), soit avec un dérivé cyclopentanique, résultant d'une seconde isomérisation du carbure bicyclique.

Dans les conditions de cette réaction, le carbure bicyclique n'apparaît que comme un produit intermédiaire instable :

Si on se rappelle l'histoire des soi-disant *spirocyclanes* de Gustavson (2) qui a obtenu, dans l'action de la poudre de zinc sur le tétrabromo de la pentaérythrite, des dérivés cyclobutaniques :

(1) C'est-à-dire dans le cas présent de diméthylcyclohexane qui a déjà été préparé par Crossley et Renouf, *Chem. Soc.*, 1905, t. **87**, p. 1497 et qui possède des propriétés très voisines.

(2) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1896, t. **54**, p. 98. La bibliographie de ce

carbures qui ont été pendant longtemps considérés comme des dérivés triméthyléniques et qui ont provoqué une longue série de travaux, il devient évident que cette réaction peut très souvent donner lieu à des phénomènes d'isomérisation.

Le fait de la formation de l'isolimonène en place du limonène, à partir de la carvone, semble indiquer également que l'isolimonène est un produit secondaire, résultant de l'isomérisation d'un hydrocarbure bicyclique.

Je pense que dans tous les cas, sans exception, la réaction de Kishner se fait d'après le même schéma, et que ce n'est que la suite des opérations qu'on effectue sur la même molécule qui nous fait aboutir à des résultats différents.

Le même corps peut se trouver, soit dans un état stable, soit dans un état instable.

Dans le cas des groupements cycliques, l'affaiblissement des liaisons qui est provoqué par la création d'une nouvelle tension, rend ces groupements encore plus instables et susceptibles de subir facilement des réactions d'isomérisation.

En se servant de la nouvelle règle, que j'ai établie ci-dessus, il devient aisé d'indiquer d'avance les voies dans lesquelles il convient de s'engager pour aboutir aux résultats que nous cherchons. Cette règle permet, d'autre part, d'interpréter et de comprendre les causes des nombreux échecs auxquels on s'est heurté au cours de ce genre de synthèses.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. *Transformation de la carvénone.*

La carvénone a été préparée à partir de la carvone suivant les indications de Wallach (1) avec cette différence que j'ai opéré sur 100 gr. de carvone à la fois, ce qui ne diminue nullement le rendement. J'ai employé pour la réaction avec l'hydrazine la fraction Eb. = 231-233°.

On emploie 25 gr. de carvénone, 25 gr. d'hydrate d'hydrazine (à 90 0/0) et 50 cc. d'alcool absolu. Le mélange est chauffé à l'ébullition, à reflux, pendant 4 heures. L'alcool est ensuite distillé et le résidu traité par un excès de potasse solide.

La base pyrazolinique, ainsi obtenue, est directement décomposée, en la laissant couler peu à peu sur de la potasse solide additionnée d'un peu de noir de platine et maintenue à la température de 210-220°.

L'hydrocarbure qui a distillé, est lavé plusieurs fois à l'eau et à l'acide chlorhydrique dilué, et desséché par ébullition avec du sodium métallique. Déjà, à la première distillation il passe entièrement à 168°,5 (754mm,4). Le rendement dépasse 80 0/0 de la théorie.

sujet a été traitée en détail par M. Philipoff; *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 93, p. 162; *Journ. Soc. chim. R.*, 1914, t. **46**, p. 1141-1169)

(1) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1895, t. **286**, p. 130.

Analyse. — Subst., 0gr,2111 ; CO^2, 0gr,67205; H^2O, 0gr,2473. — Calculé pour $C^{10}H^{18}$: C 0/0, 86.86 ; H 0/0, 13.14. — Trouvé : C 0/0, 86.85 ; H 0/0, 13.11.

$n_\alpha^{20} = 1,45073$	$d_4^0 = 0,8276$	Poids du carbure à 0° = 3,904174
$n_D^{20} = 1,45397$		Poids du carbure à 20° = 3,834659
$n_\beta^{20} = 1,45962$	$d_4^{20} = 0,8129$	Poids de l'eau à 4° = 4,717223
$n_\gamma^{20} = 1,46487$	MR_D^2 $\overline{\vert}$ Calc. 45.72	$MR_D^{2'}$ trouvé 46.01

L'hydrocarbure est optiquement inactif. Traité par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique en solution acétique, il donne un nitrosochlorure qui fond, après cristallisation, dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, à 118°.5.

Analyse. — Subst., 0gr,2140 ; AgCl, 0gr,15147. — Calculé pour $C^{10}H^{18}NOCl$: Cl 0/0, 17.44 ; trouvé : Cl 0/0, 17.51.

Si l'on admet la possibilité d'une formation transitoire de thuyane, il faut envisager la possibilité de deux genres d'isomérisation :

CH^3 | CH | CH, CH^2, CH^2, CH^2 | C | CH | CH^3 CH^3

→ CH^3-CH$\langle$ CH^2-CH^2 / CH^2-CH $\rangle$C-CH$\langle$ CH^3 / CH^3 (I)

→ CH^3-C-CH^3 ‖ C — CH^2 / CH^3-CH$\langle$ $\rangle CH^2$ / CH^2 CH^2 (II)

Le carbure possédant la constitution II, c'est-à-dire le *o-menthène-2.8*, a déjà été obtenu par Kay et Perkin (1) ainsi que par Wallach et Churchill (2).

Ses propriétés sont totalement différentes de celles de mon carbure : Eb. = 173° (K. et P.) et 160-162° (W. et Ch.) $d^{20} = 0,8345$, $n_D = 1,4670$.

Les résultats trouvés ne laissent aucun doute sur la constitution de mon carbure : il est à considérer comme étant le *3-menthène* inactif (formule I). Les propriétés du 3-menthène le plus pur, obtenu par Tchougaeff (3) par la méthode des xanthogénates, sont les suivantes : Eb. = 167°,9, $d^{20} = 0,8122$, $n_D = 1,45242$. Kondakoff et Bachtschieff (4) signalent pour le menthène inactif Eb. = 167-168°, $d^{19°,8} = 0,8152$, $n_D = 1,45909$.

2. *Transformations de la carvone.*

La carvone employée provenait de la Maison Schimmel et Cie, c'est-à-dire qu'elle avait la même origine que celle employée par M. Kishner.

(1) *Chem. Soc.*, 1905, t. **87**, p. 1077.
(2) *Lieb. Ann.*, 1908, t. **360**, p. 80.
(3) *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 3332.
(4) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1901, t. **63**, p. 63.

Pour la préparation de la base pyrazolinique, j'ai employé 50 gr. de carvone, 30 gr. d'hydrate d'hydrazine à 90 0/0 et 50 gr. d'alcool absolu. Au bout de quelque temps, le mélange s'échauffe spontanément et assez fortement. Pour terminer la réaction, on chauffe 2 heures à reflux à l'ébullition; on distille ensuite l'alcool et on isole la base par addition de potasse solide.

La base brute, ainsi obtenue, est ajoutée goutte à goutte à de la potasse solide, additionnée d'un peu de noir de platine et chauffée à la température de 240°. Le carbure qui distille, est lavé plusieurs fois à l'eau et à l'acide chlorhydrique dilué, et desséché par ébullition avec du sodium métallique.

Le rendement est très faible : 100 gr. de carvone n'ont donné que 15 cc. de carbure.

Malgré un deuxième traitement, fait avec de la potasse et du platine frais, plus de la moitié de la base est restée non transformée. Cette partie ne se décompose qu'au-dessus de 300° et donne des produits un peu différents.

a) *Etude du carbure provenant de la partie de la base, facilement décomposable.*

Le carbure, ainsi obtenu, distille dans un large intervalle soit entre 155 et 175°. Après une série de huit fractionnements, on arrive à isoler une fraction principale qui passe à 171-173° sous 758^{mm},6.

Analyse. — Subst., 0^{gr},12205; CO^2, 0^{gr},2636; H^2O, 0^{gr},1439. — Calculé pour $C^{10}H^{16}$: C 0/0, 88.15; H 0/0, 11.85. — Trouvé : C 0/0, 87.77.

H 0/0 = 12.29 $d_4^0 = 0,8378$ Poids du carbure à 0° = 3,952130

$n_\alpha^{20} = 1,45523$ Poids du carbure à 20° = 3,882120

$n_D^{20} = 1,460647$ $d_4^{20} = 0,82296$

$n_\beta^{20} = 1,465882$ Poids de l'eau à 4° = 4,717223

$n_\gamma^{20} = 1,47328$ MR_D^2 $|\overline{2}$ Calc. 45,25 MR_D^2 trouvé 45,36

Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20} = -8°,62$.

Si on admet que la décomposition de la base pyrazolinique, dérivée de la carvone, mène tout d'abord au thuyène, on peut envisager la formation des trois produits suivants :

CH^3 — CH — CH, CH^2, CH^2, CH^2 — C — C — CH^2 CH^2 (thuyène) →

I : CH^2 CH^2 ; CH^3-C — CH — CH^2 ; CH-C(CH^2)(CH^3)

II : CH^2 CH^2 ; CH^3-CH — CH = CH ; CH-C(CH^2)(CH^3)

III : CH^3 — CH ; CH^2 CH^2 ; CH = C-C(CH^2)(CH^3)

Les résultats obtenus dans l'hydrogénation de mon carbure permettent d'exclure la formule III, de sorte qu'il ne reste plus que le choix qu'entre les formules I et II. Or, la formule I est celle du *limonène*, dont les propriétés diffèrent totalement de celles de mon carbure. Il ne reste douc que la formule II, celle de l'*isolimonène* de Tchougaeff (1).

Si nous comparons les propriétés de ces deux carbures, nous trouvons qu'elles sont assez voisines : Eb. = 172-173°, $d^{20} = 0{,}8370$, $n = 1{,}47043$. Il faut tenir compte du fait que Tchougaeff a isolé son carbure par distillation fractionnée d'un mélange de ce dernier avec du limonène, qui ne distille que 2° plus haut. Il est naturel que la présence d'une petite quantité de limonène ait pu augmenter le poids spécifique et l'indice de réfraction du produit de Tchougaeff.

Pour identifier mon carbure avec l'*isolimonène*, je l'ai traité par l'acide bromhydrique en milieu acétique et j'ai obtenu ainsi le dibromure du limonène, P. F. 64°, comme l'a également observé Tchougaeff. La seule différence que j'ai constatée est celle que mon produit n'a pas changé de point d'ébullition après 8 heures d'ébullition avec du potassium métallique. tandis que Tchougaeff a observé, dans ces conditions, une isomérisation complète en un carbure Eb. = 181° possédant les propriétés du terpinène, mais optiquement actif.

L'hydrogénation de l'*isolimonène* a été faite dans l'autoclave d'Ipatieff en présence de $PdCl^2$, sous 35 atmosphères de pression d'hydrogène et à la température ordinaire. Après 24 heures, la pression est tombée d'environ 2 atmosphères, ce qui correspond à 1100 cc. d'hydrogène. Théoriquement, il faut, pour deux doubles liaisons, 980 cc. d'hydrogène.

Le carbure hydrogéné bout à 169-170° sous 757 mm.

Analyse. — Subst. : 0gr,2714 ; CO^2, 0gr,8506 ; H^2O, 0gr,3529. — Calculé pour $C^{10}H^{20}$: C 0/0, 85.61 ; H 0/0, 14.39. — Trouvé : C 0/0, 85.50 ; H 0/0, 14.55 $d_4^0 = 0{,}8177$; $d_4^{20} = 0{,}7900$; $n_D^{20} = 1{,}44023$.

Ces propriétés ne laissent aucun doute sur l'identité du carbure, qui n'est autre chose que le *p*-menthane.

b) *Etude du carbure provenant de la partie de la base pyrazolinique, difficilement décomposable.*

La partie de la base, non décomposée à 210°, a été chauffée avec de la potasse à 300-350° dans un ballon en cuivre. La température des vapeurs du produit distillant était de 210°. Le carbure qui distille est lavé à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau et séché par ébullition sur du sodium métallique. Il distille à 170-180°.

Après plusieurs rectifications, j'ai isolé une fraction Eb. = 175-178°, $d_4^{20} = 0{,}839$ et $n_D^{20} = 1{,}4724$ qui donne un nitrosochlorure fondant (après cristallisation dans un mélange de chloroforme et d'alcool méthylique) à 105°. Cette fraction est optiquement inactive.

Ces données parlent en faveur de la formation de *dipentène* mélangé d'un peu d'*isolimonène* (dans les fractions basses).

(1) *Journ. Soc. chim. R.*, 1902, t. 36, p. 993.

Fait curieux, Kishner (1) ne signale dans son travail que la formation de limonène gauche et ne dit pas un mot sur l'isolimonène, qui représente pourtant la partie la plus importante.

Le faible rendement en fractions basses (Eb. = 156-165°), provenant de la base facilement décomposable (100 gr. de carvone en ont donné à peine 1 cc.) m'a empêché de faire une étude plus détaillée.

3. *Transformations de la cyclopenténone.*

La cyclopenténone a été préparée par distillation sèche du dihydromuconate de chaux. J'ai suivi pour la préparation de cet acide, les indications de Wilstätter (2) mais en employant les quantités doubles de matières premières.

Pour simplifier la purification de l'acide dihydromuconique brut, j'ai soumis toute la masse de l'acide obtenu (qui était mélangé de produits huileux), à une réduction par l'amalgame de sodium à 5 0/0. La solution obtenue est ensuite évaporée à feu nu, jusqu'à réduction à un volume de 300 cc. Au cours de cette opération, tous les produits volatils sont entraînés par la vapeur d'eau et la forme labile de l'acide dihydromuconique est en même temps transformée par l'action de l'alcali libre de la solution en forme stable. Cet artifice simplifie considérablement la préparation.

Si on distille l'acide hydromuconique libre, en se plaçant dans les conditions indiquées par Aschan (3) on n'obtient pas du tout de cétone, mais il se forme, avec un bon rendement, l'acide β-éthylacrylique :

$$HOOC\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}COOH \rightarrow CH^3CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + CO^2$$

de sorte que ce procédé présente un moyen commode pour l'obtention de ce dernier acide.

Par contre, si l'on distille le sel de calcium de l'acide hydromuconique, on obtient bien la cétone.

Toutefois, les rendements sont très faibles. Il se forme, à côté de la cétone, de l'oxyde de carbone et du diviuyle (que j'ai caractérisé par le P. F. 118° de son tétrabromure). La cétone se décompose donc partiellement d'après le schéma :

$$\begin{matrix} CH{=\!=}CH \\ | \\ CH^2\text{—}CH^2 \end{matrix}\!\!>CO \;\rightarrow\; \begin{matrix} CH{=}CH^2 \\ | \\ CH{=}CH^2 \end{matrix} + CO$$

La distillation du sel de calcium a été faite dans un ballon en quartz.

La cétone purifiée à l'aide de sa combinaison bisulfitique et débarrassée ainsi des produits de condensation (qui se forment en grande quantité et qui ne distillent au-dessus de 360°) passe à 135-137° et donne une semicarbazone P. F. 214°, conformément à l'indi-

(1) *Journ. Soc. chim. R.*, 1912, t. **44**, p. 1758.
(2) *Lieb. Ann.*, 1912, t. **326**, p. 82.
(3) *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 1613.

cation de Godchot et Taboury (1) qui l'ont obtenue pour la première fois.

La cétone, traitée dans des conditions usuelles, par l'hydrate d'hydrazine, a donné une base pyrazolinique qui se décompose aisément vers 180°, en présence de potasse solide de noir de platine.

Le carbure, qui se forme ainsi en très faible quantité, distille vers 45° et possède un caractère nettement non saturé. L'oxydation par le permanganate 0,5 0/0 a donné un peu d'acide glutarique, P. F. 97°.

Ces données démontrent que le carbure obtenu n'est autre chose que le cyclopentène.

Paris, Laboratoire privé de l'auteur.

N° 101. — Sur quelques dérivés de l'indane-dione et de la biindone. — II. Produits de condensation des aldéhydes avec la biindone (2); par MM. Dan RADULESCU et Victor GEORGESCU.

(19.3.1925.)

A partir du propanai, la vitesse de condensation des aldéhydes gras avec l'indanedione devient négligeable par rapport à la vitesse d'autocondensation de cette dernière, de façon qu'on n'obtient plus que les dérivés de condensation correspondants de la biindone. Leur constitution est facile à prouver, car on les obtient directement en condensant les aldéhydes avec la biindone.

Avec l'aldéhyde formique et les alcalis, la biindone donne de même que l'indanedione, lé bis-biindonyle-méthane (I).

Ce dernier, de même que la biindone elle-même (3) s'hydrolyse sous l'influence des alcalis et de la phénylhydrazine selon le schéma suivant :

$$\begin{array}{lcccl}
 & \diagup CO & & \diagup CO & \\
C^6H^4 & & >CH\text{-}CH^2\text{-}CH & & >C^6H^4 \\
 & \diagdown C & & \diagdown C & \\
+H^2O & \| & & \| & \\
 & \diagup C & & \diagup C & \\
CO & & >CO \qquad CO & & >CO \\
 & \diagdown C^6H^4 & & \diagdown C^6H^4 &
\end{array} \qquad (I)$$

$$\downarrow$$

$$\begin{array}{lcccl}
 & \diagup CO & & \diagup CO & \\
C^6H^4 & & >CH\text{-}CH^2\text{-}CH & & >C^6H^4 \\
 & \diagdown CO & & \diagdown C & \\
 & & & \| & +H^2O \\
 & & & \diagup C & \\
 & & CO & & >CO \\
 & & & \diagdown C^6H^4 &
\end{array} \qquad (II)$$

$$\downarrow$$

$$\begin{array}{lcccl}
 & \diagup CO & & \diagup CO & \\
C^6H^4 & & >CH\text{-}CH^2\text{-}CH & & >C^6H^4 \\
 & \diagdown CO & & \diagdown CO &
\end{array}$$

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1913, t. 13, p. 548.
(2) Ce *Bull.* p. 1069.
(3) Wislicenus et Reitzenstein, *Lieb. Ann.*, 1893, t. 277, p. 364-372.

Les aldéhydes aryliques se comportent différemment selon l'agent de condensation.

Avec les bases secondaires tertiaires (pyridine, pipéridine, diméthylamine) on obtient les biindogénides correspondants (III) avec les alcalis, on obtient des aryles-biiodonyles-méthanols (IV).

```
           ,CO                                     ,CO   H
(III) C⁶H⁴<    >C=CH-C⁶H⁵                    C⁶H⁴<    >C—C—C⁶H⁵        (IV)
           `C                                      `C  H  |
            ||                                      ||    OH
           ,C                                      ,C
       CO<    >CO                              CO<    >CO
          `C⁶H⁴                                   `C⁶H⁴
```

Lorsque, dans la réaction entre les aldéhydes aryliques et l'indanedione avec la pyridine comme agent de condensation, on emploie un excès de dicétone, on obtient par la suite des réactions A, D et F (voir première partie) (1) des dérivés du type (VI), dont la constitution ressort du fait qu'on peut les préparer aussi à partir de l'indogénide pur et de l'indanedione, respectivement de la biindone selon le schéma suivant :

```
      ,CO                                      CO     H
C⁶H⁴<    >C=CH-C⁶H⁵        ——→         C⁶H⁴<    >C—CH-C⁶H⁵
      `CO                                      `CO  H   |
                                                        |
     H       ,CO                                        |  ,CO
       >C<       >C⁶H⁴                                 HC<     >C⁶H⁴
     H       `C                          (V)               `C
              ||                                            ||
             ,C                                            ,C
        CO<      >CO                                  CO<      >CO
           `C⁶H⁴                                         `C⁶H⁴
```

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Propylidène-biindone (form. III avec C^2H^5 au lieu de C^6H^5).

2 mol. indanedione et 1mol,5 aldéhyde propylique sont dissous dans 50 gr. pyridine pure; on bouche bien le ballon et on laisse réagir pendant 10 heures en agitant souvent. Il en dépose une masse jaune soyeuse qu'on filtre, lave à l'alcool et on recristallise dans l'acide acétique glacial F. 256-257°.

La même substance s'obtient de la même façon en employant 1 mol. de biindone à la place de l'indanedione :

Analyse. — I. Subst., 0gr,1400; CO^2, 0,4112; H^2O, 0,0510; C 0/0, 80,10; H 0/0, 4,04. — II. Subst., 0gr,1008, CO^2, 0,2976; H^2O, 0,0326; C 0/0, 80,51; H 0/0, 3,60. — Calculé pour $C^{21}H^{14}O^3$: C 0/0, 80.25; H 0/0, 4.45.

(1) Ce *Bull.* (*loc. cit*).

La substance est colorée en vert par les alcalis et à chaud donne rapidement la *méthyl-5-orthotrans-fluoracène-dione :*

Ce produit peut être obtenu directement selon l'une des méthodes suivantes :

a) Le mélange d'indanedione, d'aldéhyde propylique et de pyridine dans les proportions indiquées plus haut est laissé premièrement pendant 24 heures à la température ordinaire. Il est ensuite chauffé une heure au bain-marie.

Les longues aiguilles jaune verdâtre sont recristallisées dans l'acide acétique glacial qui le laisse à l'état d'un feutrage soyeux d'un jaune citron fondant à 289°.

b) Un mélange en proportions équimoléculaires de biindone et d'aldéhyde propylique en 10 parties de pyridine est chauffé pendant 3 heures au bain-marie.

Le produit recristallisé dans l'acide acétique fond à 290-291°.

Epreuve du mélange 290°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,0964; CO^2, 0,2994; H^2O, 0,0352; C 0/0, 84,70; H 0/0, 4,05. — II. Subst., 0gr,1446; CO^2, 0,4493; H^2O, 0,0527; C 0/0, 84,74; H 0/0, 4,04. — Calculé pour $C^{21}H^{12}O^2$: C 0/0, 85,13; H 0/0, 4,05.

Méthylène-bisbiindone (I).

Une solution du sel de potassium de la biindone est traitée par l'aldéhyde formique en excès, le mélange laissé quelques heures à la température ordinaire et finalement chauffé quelques minutes au bain-marie. La solution rouge diluée par l'eau est précipitée par un acide dilué.

Le précipité olive est recristallisé dans l'acide acétique glacial. Poudre microcristalline olive fondant à 239°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1000; CO^2, 0,2902; H^2O, 0,0382; C 0/0, 79,14; H 0/0, 4,24. — II. Subst., 0gr,1931; CO^2, 0,5559; H^2O, 0,0642; C 0/0, 78,51; H 0/0, 3,68. — III. Subst., 0gr,1028; CO^2, 0,2984; H^2O, 0,0358; C 0/0, 79,17; H 0/0, 3,86. — Calculé pour $C^{37}H^{20}O^6$: C 0/0, 79,28; H 0/0, 3,57.

Indandionyle-biindonyle-méthane.

Si au mélange de sel de biindone et de formaldéhyde de la réaction précédente on ajoute un excès d'alcali (2-3 mol. KOH) et si on

fait bouillir pendant 1 heure au bain-marie, on obtient, en précipitant comme ci-dessus, un mélange de deux substances (I et II) qu'on sépare comme il suit :

Le précipité amorphe couleur de brique est filtré et bien lavé à l'eau et ensuite dissous dans le moins possible d'acide acétique glacial bouillant.

L'indandionyle-biindonyle-méthane dépose le premier à l'état de fines aiguilles microscopiques d'un jaune verdâtre, qu'on recristallise encore une fois dans l'acide acétique glacial F. 210-212°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1219; CO^2, 0,3466; H^2O, 0,0436: C 0/0, 77,54; H 0/0, 3.97. — II. Subst., 0gr,1367; CO^2, 0,3874; H^2O, 0,0470; C 0/0, 77,28; H 0/0, 3,82. — III. Subst., 0gr,1364; CO^2, 0,3894; H^2O, 0,0434; C 0/0, 77,86; H 0/0, 3,45. — IV. Subst., 0gr,1014; CO^2, 0,2886; H^2O, 0,0310; C 0/0, 77,71; H 0/0, 3,40. — Calculé pour $C^{28}H^{16}O^5$: C 0/0, 77,77; H 0/0, 3,70.

La substance se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge bordeaux. Souvent elle est précédée d'une fugitive nuance bleue (avec les alcalis faibles comme l'ammoniac, le virage est plus net).

Dans l'eau-mère acétique de la préparation de cette substance on trouve un mélange difficilement séparable de biindonyl-méthane (I) et de méthényl-bisindanedione due à l'oxydation de la méthylène-bisindanedione en solution alcaline (voir la partie suivante de cette note).

Action de la phénylhydrazine sur le bisbiindonyle-méthane.

3/100 mol. de dibiindonyle-méthane (I) ajoutés à 300 cc. d'alcool méthylique sont chauffés avec un grand excès de phénylhydrazine au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après 1 heure, on filtre à chaud un produit cristallin insoluble de couleur brune. Recristallisée dans l'acide acétique, cette substance s'en dépose à l'état d'aiguilles jaune brun fondant à 217-219°. C'est le bishydrazino-di-indanedionyle-méthane.

(Épreuve du mélange 218-219°).

Par refroidissement les eaux-mères déposent l'hydrazone de l'indanedione fondant à 172-174°.

Benzylidène-biindone (III).

En dissolvant des quantités équimoléculaires de biindone et de benzaldéhyde dans la pyridine, il se dépose peu à peu la benzylidène-biindone à l'état de fines aiguilles grenat aux réflexes violacés, qu'on recristallise dans l'acide acétique glacial. Longues aiguilles grenat violacé fondant à 235°.

Analyse. — Subst., 0gr,2019; CO^2, 0,6150; H^2O, 0,0656; C 0/0, 83,07; H 0/0, 3,62. — Calculé pour $C^{25}H^{14}O^3$: C 0/0, 82,87 : H 0/0, 3,87.

Phényl-biindonyle-méthanol (IV).

Au mélange de 3/100 mol. biindone, 3/100 mol. aldéhyde benzoïque et 40 cc. alcool dilué (30-40 0/0) on ajoute 3/100 mol. KOH à 50 0/0. On bouche bien et on laisse reposer pendant 3 jours, en

agitant souvent. On étend ensuite à 500 cc., on filtre au besoin, et on précipite par un acide. Le précipité bien sec est extrait au xylène bouillant, pour enlever la biindone qui n'a pas réagi et ensuite avec de la ligroïne (100°) pour enlever le xylène. La poudre amorphe jaune insoluble dans la plupart des dissolvants organiques fond (avec décomposition) à 238° en donnant de la benzylidène-biindone.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1493; CO^2, 0,4324; H^2O, 0,0530; C 0/0, 78,98; H 0/0, 4,01. — II. Subst., 0gr,1069; CO^2, 0,3120; H^2O, 0,0412; C 0/0, 78,85; H 0/0, 4,28. — Calculé pour $C^{25}H^{16}O^4$: C 0/0, 78,94; H 0/0, 4,21.

Avec les alcalis, elle donne au premier moment une teinte fugace bleue qui passe ensuite au rouge.

Truxène-quinone.

La formation des dérivés fluoracéniques (1) nous donne une indication sur le mécanisme et les étapes de synthèse de la truxène-quinone, à partir de l'indanedione et pourquoi il ne s'y lorme qu'un seul des deux isomères possibles.

$$C^6H^4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C=C\left\langle{C^6H^4 \atop CH^2}\right\rangle CO + C^6H^4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle CH^2 \longrightarrow$$

$$C^6H^4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C=C\left\langle{C^6H^4 \atop C}\right\rangle CO \text{ ; } C=C\left\langle{H^2C \atop CO}\right\rangle C^6H^4 \longrightarrow C^6H^4\left\langle{CO \atop C}\right\rangle C=C\left\langle{C^6H^4 \atop C}\right\rangle CO \text{ ; } C{-}C,\ CO \quad C^6H^4$$

Cette intéressante substance est très facile à préparer de la manière suivante : 5gr,5 biindone, 3 gr. indanedione et 30 de pyridine sont mis dans un ballon et laissés longuement réagir. Il se dépose peu à peu de longues aiguilles jaunes soyeuses, insolubles dans tous les dissolvants organiques, à l'exception du nitrobenzène bouillant, qui les laisse à l'état de feutrage d'aiguilles soyeuses fondant au-dessus de 300°. Insoluble dans les alcalis alcooliques qui ne le colorent pas.

Analyse. — Subst., 0gr,1062; CO^2, 0,3290; H^2O, 0,0300; C 0/0, 84,48; H 0/0, 3,14. — Calculé pour $C^{27}H^{12}O^3$: C 0/0, 84,37; H 0/0, 3,12.

Phénylindandionyl-biindonyl-méthane (V)

On obtient cette substance de plusieurs manières.

a) 1 mol. d'ald. benzoïque et 4 mol. d'indanedione sont dissous dans 50 parties de pyridine. On laisse plusieurs jours dans un lieu abrité, on chauffe ensuite quelques minutes au bain-marie, on ajoute de l'eau au dépôt cristallin, on filtre et on lave bien à l'eau jusqu'à ce que toute odeur de pyridine ait disparu. Le produit est

(1) Voir ci-dessus (2) et *Bulletin de la Soc. de Sciences de Cluj, loc. cit.*

extrait 2 fois par dix parties d'acide acétique glacial, qui enlève toute l'indanedione. La substance reste à l'état de poudre microcristalline jaune fondant à 303° (corr,).

La substance est insoluble dans les alcalis aqueux. Par addition d'un peu d'alcool, elle s'y dissout avec une coloration violette analogue à celle du biindone.

On peut l'obtenir aussi de la manière suivante :

b) 1 mol. de benzylidène-indanedione est dissous dans 20 parties d'alcool absolu bouillant. On ajoute 1 mol. d'indanedione et quelques gouttes de pipéridine pure. La réaction est très vive. Sur les parois du vase il se dépose pendant l'ébullition encore, des cristaux bien développés de la substance pure fondant à 303-304°, sans traces de biindone. On filtre bouillant.

La liqueur mère laisse déposer par refroidissement la moitié de la benzylidène-indanedione inaltérée qui n'a pas réagi. De cette manière on n'obtient pas trace de biindone. Si dans cette réaction on emploie un excès d'indanedione (1 mol.), toute la benzylidène-indanedione disparaît et on obtient un mélange de biindone et de phényl-indanedionyl-biindyl-méthane, qu'on sépare comme ci-dessus. Les produits obtenus par les deux voies sont identiques.

Preuve du mélange : 303-305°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1628 ; CO^2, 0,4692 ; H^2O, 0,0569 ; C 0/0, 79,97 ; H 0/0, 3,89. — II. Subst., 0gr,1407 ; CO^2, 0,4104 ; H^2O, 0,0519 ; C 0/0, 80,31 ; H 0/0, 4,09. — III. Subst., 0gr,1391 ; CO^2, 0,4068 ; H^2O, 0,0531 ; C 0/0, 79,75 ; H 0/0, 4,21. — Calculé pour $C^{34}H^{20}O^5$: C 0/0, 80,31 ; H 0/0, 3,93.

III. — *Quelques réactions anormales du diindanedionyl-méthane.*

La méthylène-bisindanedione présente quelques réactions anormales qui la différencient nettement des autres tétracétones du même type.

Tandis que les tétracétones du type :

```
—CO\            /CO—
     CH-CH²-CH
—CO/            \CO—
```

mènent par simple déshydratation (action de l'anhydride acétique, acide acétique glacial, etc.), à des dérivés pyraniques du type : (1)

```
—CO    CH²    CO—
   \  /   \  /
    C       C
    ‖       ‖
    C       C
   / \     / \
       O
```

la méthylène-bisindanedione réagit dans les mêmes conditions d'une manière différente.

L'ébullition avec l'anhydride acétique la laisse inaltérée.

(1) VORLÄNDER. *Liebigs Annalen*, 1899, t. 309, p. 348-383.

Par chauffage à l'air au-dessus de son point de fusion ou mieux encore par ébullition dans le nitrobenzène, elle s'oxyde en donnant avec un rendement presque quantitatif la méthényle-bisindanedione (VI) étudiée par Errera (1) :

$$\text{(VI)}\qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle C{=}CH{-}\underset{H}{C}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$$

Les sels alcalins de la méthylène-bisindanedione s'oxydent lentement à l'air, plus rapidement à l'ébullition, en menant au même produit.

Cette facile oxydabilité rappelle celle des diarylméthanes avec lesquels elle a en commun la couleur rouge intense.

En essayant de provoquer l'anhydrification à l'aide de l'acide sulfurique en solution acétique, nous obtenons une substance $C^{38}H^{22}O^{7}$ présentant de très beaux phénomènes d'halochromie et à laquelle nous donnons provisoirement la constitution (VII) :

$$\text{(VII)}\qquad \begin{matrix} C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle CH{-}C{-}CH\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 \\ \| \\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle CH{-}CH^2{-}CH\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 \end{matrix}$$

Des recherches ultérieures vont établir si cette formule correspond à la structure réelle de la substance.

Méthényle-bisindanedione (VI).

5 gr. di-indanedionyl-méthane en solution dans 40-50 cc. de nitrobenzène pur et sec, sont maintenus pendant 30 minutes à l'ébullition.

La solution colorée en rouge sang, se prend après refroidissement en une masse de cristaux soyeux rouge sang qu'on lave à l'alcool bouillant jusqu'à disparition de l'odeur de nitrobenzène. On dessèche ensuite à 140-150°, F. 203°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1062 ; CO^2, 0,2891 ; H^2O, 0,0321 ; C 0/0, 75,09 ; H 0/0, 3,35. — II. Subst., 0gr,1277 ; CO^2, 0,3534 ; C 0/0, 75.49 ; H 0/0, 3,35. — Calculé pour $C^{19}H^{10}O^{4}$: C 0/0, 75,49 ; H 0/0, 3,31.

La substance se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune. Son sel de sodium s'obtient à l'état de pureté analytique en dissolvant la substance dans un excès d'alcoolate. La solution jaune brique, claire au premier moment, se trouble aussitôt et laisse déposer le sel à l'état de précipité cristallin, couleur de brique, qu'on lave à l'alcool et qu'on dessèche dans le vide à 114°.

Analyse. — I. — Subst., 0gr,1022 ; SO^4Na^2, 0,222 ; Na 0/0, 6,94. — II. Subst., 0gr,1586 ; SO^4Na^2, 0,0345 ; Na 0/0, 7,04. — Calculé pour $C^{19}H^{9}O^{4}Na$: Na 0/0, 7.45.

(1) ERRERA, *Gazz. chimica ital.* (2), 1902, t. 32, p. 330-31 et (1) 1903, t. 33, p. 417-428.

Le même sel s'obtient en chauffant plusieurs jours de suite le sel de sodium du diindanedionyle-méthane en solution alcoolique au bain-marie.

Analyse. — Subst., 0gr,1076; SO^4Na^2, 0,0269; Na 0/0, 7,50. — Calculé pour $C^{19}H^{9}O^{4}Na$: 7.15.

Anhydrobis-diindandionyle-méthane (VII).

Une suspension de 2 gr. diindandionyl-méthane dans 10 cc. d'acide acétique glacial, refroidie à 0°, est traitée peu à peu avec 10 cc. d'acide sulfurique concentré et maintenue pendant 30 minutes à 0° en agitant continuellement.

On jette le mélange sur la glace et on ajoute 500 cc. d'eau. Le précipité jaune citron, lavé à grande eau, est recristallisé de l'acide acétique glacial d'où il dépose sous la forme de beaux feuillets d'un jaune canari, brillants, qui fondent à 180-181° et qu'on dessèche dans le vide sur la potasse caustique à 114°.

Malgré cela la substance retient exactement une molécule d'acide acétique de cristallisation.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1040; CO^2, 0,2806; H^2O, 0,0368; C 0/0, 73,58; H 0/0, 3,93. — II. Subst., 0gr,1252; CO^2, 0,3371; H^2O, 0,0476; C 0/0, 73,44; H 0/0, 4,22. — III. Subst., 0gr,2772; CO^2, 0,7467; H^2O, 0,1016; C 0/0, 73,45; H 0/0, 4,07. — Calculé pour $C^{38}H^{22}O^{7}CH^{3}CO^{2}H$: C 0/0, 73,84; H 0/0, 4.00.

Fondue, elle perd rapidement de l'acide acétique qu'on reconnaît à sou odeur et par ses réactions.

Par simple recristallisation dans le xylène bouillant, on l'obtient sans acide acétique qui reste dans l'eau mère. Par refroidissement la substance se dépose à l'état de fines aiguilles jaune citron fondant à 234°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1433; CO^2, 0,4065; H^2O, 0,0512; C 0/0, 77,36; H 0/0, 3,98. — II. Subst., 0gr,1387; CO^2, 0,3930; H^2O, 0,0446; C 0/0, 77,21; H 0/0, 3,60. — Calculé pour $C^{38}H^{22}O^{7}$: C 0/0, 77,28; H 0/0, 3,72.

La substance se dissout dans les alcalis avec une coloration bleu violet très intense.

Dans uue note ultérieure, nous essaierons de démontrer la constitution de cette substance.

N° 102. — Note sur les résinates de plomb, par Roger UZAC.

(3.7.1925.)

Les résinates de plomb peuvent se préparer par deux procédés qui donnent des produits assez différents :

1° Par simple fusion de la colophane avec de la litharge, du minium ou de la céruse et chauffage prolongé jusqu'à la disparition de l'oxyde (par combinaison avec l'acide résinique de la colophane) on obtient le résinate fondu. Ce résinate est encore très acide, car

on n'arrive pas à dissoudre la quantité théorique d'oxyde pour neutraliser.

2° Par double décomposition entre une solution aqueuse d'un savon résineux alcalin et une solution d'un sel de plomb on obtient un précipité de résinate de plomb, pratiquement neutre.

L'analyse de ces résinates peut se faire très rapidement de la façon suivante :

Le résinate en solution dans la benzine ou le white spirit est décomposé par 20 cm³ de liqueur normale d'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de plomb insoluble qui tombe au fond de la partie aqueuse du mélange et à la surface vient flotter une solution benzénique de résine libre. On décante, lave et on titre :

Dans la partie aqueuse, avec de la soude normale en présence d'hélianthine, on obtient l'acide restant, donnant par différence la quantité d'acide neutralisée par le plomb.

Dans la solution benzénique additionnée d'alcool, en présence de phtaléine, la soude normale donne la quantité d'acide résinique $C^{20}H^{30}O^2$.

Le rapport des deux volumes de liqueur normale :

$$\frac{H^2SO^4 \text{ neutralisé par le Pb}}{NaOH \text{ neutralisé par } C^{20}H^{30}O^2},$$

donne le rapport : acide résinique combiné pour donner du résinate neutre / acide résinique total. Ce rapport égal à 1 indique la neutralité; supérieur à 1 il indique la présence de résinate basique. Nous l'appellerons indice de neutralité IN.

Le résinate de plomb fondu et fortement acide est entièrement soluble dans la benzine, le white spirit, l'essence de térébenthine, l'huile de lin.

Le résinate de plomb fondu, mais moins acide, donne à chaud des solutions dans les mêmes solvants. A froid, ces solutions se prennent en masses gélatineuses.

Enfin, le résinate précipité donne tantôt des gels, tantôt des flocons blancs par refroidissement de ses solutions.

Il est donc possible, par essorage, de fractionner ces solutions et d'analyser séparément les fractions par la méthode décrite ci-dessus.

Le résinate a été dissout dans le white spirit bouillant et filtré à chaud pour le séparer de l'oxyde non combiné qu'il pouvait contenir. La solution, après refroidissement, a été essorée et on a procédé à l'analyse de la solution limpide obtenue et de la pâte restant sur le filtre.

Les résultats obtenus sont les suivants : *résinate fondu*, obtenu par fusion à 210° de 100 gr. colophane avec 20 gr. de litharge pendant 15 minutes : solution IN = 0,35; pâte : IN = 1,52.

La gelée est donc constituée de résinate basique.

Résinate précipité obtenu par décomposition de savon neutre de résine par du nitrate de plomb : IN du précipité total : 1; solution : IN = 0,54 ; pâte : IN = 1,41.

Ici encore, le résinate basique constituait une gelée; dans d'autres cas, il se présente sous forme de flocons blancs.

J'ai essayé de préparer directement le résinate basique :

Du résinate de soude, contenant un excès d'alcali, est précipité par du sous-acétate de plomb. Le précipité obtenu, dissout à chaud dans l'essence de térébenthine et filtré, possède un indice de neutralité de 1,5. Il ne donne pas de gelée au refroidissement, mais laisse simplement déposer des flocons dont l'indice de neutralité est le même.

Ce résinate est soluble dans la benzine, le chloroforme; le white spirit, l'huile de lin, mais en faible proportion. C'est ainsi que dans l'essence de térébenthine, la solution saturée contient 4 0/0 d'acide résinique total.

Ces solutions additionnées de quelques gouttes d'une solution de colophane se troublent, puis, la quantité de colophane croissant, se prennent en masse. Enfin un excès de colophane fait redevenir la masse liquide. Ceci permet de s'expliquer que tantôt les solutions de résinate de plomb sont limpides, tantôt gélatineuses, tantôt louches et épaisses, tantôt laissent déposer des flocons.

Ce résinate basique et sa faculté de donner des gelées, même en solutions très étendues, sont la cause probable de l'épaississement des peintures au minium et à la céruse. Ces peintures épaissies peuvent d'ailleurs être fluidifiées par addition d'une solution de résine libre. Il m'a d'ailleurs été possible de retirer ce résinate basique, par extraction au soxhlet, de peinture minium-colophane.

L'indice de neutralité de ce résinate indiquerait une formule voisine de $Pb(OH)^2 . 2(C^{20}H^{29}O^2)^2Pb$.

Ce résinate basique se trouve-t-il mélangé à de la résine libre ou à un résinate acide? J'ai essayé de préparer le résinate acide de plomb par décomposition de l'abiétate acide de soude de M. Dupont par le nitrate de plomb. Le précipité obtenu, lavé à l'alcool, pour en éliminer l'acide abiétique libre. m'a donné un indice de neutralité voisin de 1, au lieu de 0,25 pour l'abiétate acide de soude.

Il semble donc, en résumé, que le résinate de plomb normal soit le résinate basique. Il se trouve en général plus ou moins mélangé de résine libre, ce qui fait que nombre d'auteurs déclarent que le résinate de plomb est acide. Cette résine libre est vraisemblablement due, dans le cas des résinates précipités, à l'hydrolyse du savon de résine, au cours de la double décomposition.

Bordeaux, le 1er Juillet 1925.

LE ROLE DES MATIÈRES COLORANTES
DANS
LES PROGRÈS DE LA PHOTOGRAPHIE

Conférence faite à la Section Lyonnaise de la Société chimique de France, le 22 mai 1925.

Par M. A. SEYEWETZ

Sous-Directeur de l'Ecole de Chimie industrielle de Lyon.

Les matières colorantes, qui jouent un rôle prépondérant dans l'industrie de la teinture et sont des auxiliaires précieux de certaines sciences, telles que la bactériologie et l'histologie, ont conquis une place très importante dans la photographie qui leur est redevable de ses plus notables progrès.

La science aussi bien que l'art photographique ont bénéficié largement des progrès réalisés dans l'étude de la constitution des colorants, en permettant aux expérimentateurs de s'adresser à des composés de constitution connue et de déterminer méthodiquement l'influence des diverses fonctions chimiques introduites dans un colorant défini, sur les propriétés photographiques de ce colorant.

Les résultats les plus féconds en applications et qui ont le plus contribué aux progrès de la photographie, sont dûs à l'emploi des matières colorantes pour *la sensibilisation chromatique* qui a permis non seulement d'améliorer considérablement la photographie en noir, mais aussi de résoudre le problème de la photographie des couleurs.

Les matières colorantes ont contribué, en outre, à divers degrés, à faire progresser la photographie, en intervenant dans les applications suivantes :

Reproduction photographique des couleurs;

Eclairage du laboratoire et désensibilisation chromatique des plaques ;

Préparation des plaques anti-halo;

Teinture des plaques et films pour épreuves diapositives;

Utilisation des matières colorantes en cinématographie;

Production d'images photographiques avec les composés diazoïques.

Les matières colorantes dans la sensibilisation chromatique.

L'idée de recourir aux matières colorantes en photographie pour la sensibilisation chromatique, revient à Vogel qui, en 1884, réussit

à modifier la sensibilité relative des plaques pour les diverses régions du spectre, et à reproduire les effets colorés de la nature avec une valeur lumineuse comparable à celle que perçoit notre œil. Vogel réalisa la sensibilisation chromatique au moyen des deux procédés suivants :

1° En interposant sur le trajet des rayons lumineux réfléchis par l'objet, un écran coloré qui intercepte partiellement les rayons trop actifs bleus et violets et laisse agir les radiations jaunes, vertes et rouges ;

2° En additionnant la substance sensible d'une matière colorante susceptible d'absorber les rayons pour lesquels on veut sensibiliser la préparation.

Dans le premier cas la couleur des écrans à employer est variable suivant la nature des sujets à reproduire.

La zone d'activité correspond alors à celle de la portion du spectre non absorbée par l'écran. Des écrans de couleur *verte*, *orangée* et *violette* serviront à sensibiliser la préparation dans la région correspondante du spectre.

Ce mode de réalisation est très imparfait puisqu'il ne se produit qu'au détriment de la sensibilité générale de la préparation, en supprimant par l'écran une partie des radiations dont l'actinisme est trop marqué.

Le choix des colorants employés pour réaliser une bonne sélection et dans la région convenable, dépend uniquement du spectre d'absorption de ces colorants. Il sera donc facile, en examinant au spectroscope les solutions colorées, de choisir des matières colorantes uniques ou des mélanges répondant à l'effet orthochromatique cherché.

La constitution du colorant n'intervient pas dans cette détermination et on peut facilement trouver des écrans de couleurs convenables, dans la grande variété des matières colorantes employées pour la teinture des fibres textiles.

Pour la préparation de ces écrans, on utilise des pellicules de gélatine coulées sur des glaces et teintes par imbibition dans des solutions de matières colorantes appropriées.

Voici, par exemple, des formules de préparation d'écrans destinés à la sélection trichrome, indiqués par A. et L. Lumière pour la photographie des couleurs par la méthode de superposition de trois monochromes : (dite soustractive).

Bain vert :

Solution de bleu méthylène nouveau à 0,5 0/0	5^{cc}
Solution d'Auramine G à 0,5 0/0	30

Bain bleu violet :

Solution de bleu méthylène N à 1/2 0/0	20^{cc}
Eau	20

Bain orangé :

Solution d'érythrosine à 1/2 0/0	18^{cc}
Solution de jaune métanile saturée à 15°	20

Dans la photographie dite orthochromatique qui a pour but de corriger l'inégalité de sensibilité des préparations pour les diverses radiations, on se borne à recourir à des plaques sensibles au jaune et au vert, en interposant dans le trajet des rayons lumineux, un écran jaune qui absorbe une partie des rayons violets. Au lieu d'interposer cet écran sur le trajet des rayons lumineux, on peut teinter la plaque en jaune, au moyen d'un colorant convenable qui ne se fixe pas et peut être éliminé facilement par lavage après le développement. C'est ainsi que sont préparées les plaques orthochromatiques dites « sans écran ».

Le deuxième mode de réalisation qui consiste à agir sur la substance sensible elle-même, pendant ou après sa préparation, au moyen d'une matière colorante, est de beaucoup le plus important puisqu'il concourt à l'orthochromatisme, sans diminuer la sensibilité de la préparation. L'utilisation des matières colorantes dans la sensibilisation chromatique a été un des facteurs les plus importants des progrès de la photographie, en permettant de reproduire les diverses régions du spectre avec des valeurs relatives de plus en plus comparables à celles que perçoit notre œil.

On ne trouve dans les colorants commerciaux, qu'un petit nombre de ces sensibilisateurs chimiques. Les colorants qui possèdent des propriétés sensibilisatrices, ne peuvent être choisis comme ceux qui sont destinés à teinter les écrans, d'après l'examen de leur spectre d'absorption, car ils sensibilisent pour des radiations différentes de celles qu'absorbe leur solution, aussi doit-on supposer que le colorant n'a de propriétés sensibilisatrices que s'il peut s'unir intimement au sel d'argent, en formant sans doute avec lui un composé analogue aux laques.

C'est donc vraisemblablement le spectre d'absorption du composé formé par la matière colorante et le gélatino-bromure d'argent qui intervient.

Il n'y a qu'un petit nombre de matières colorantes qui jouissent de propriétés sensibilisatrices. Ces substances exercent leur action à dose extrêmement faible. Plusieurs d'entre elles agissent même très nettement en solution au 1/400.000. L'essai méthodique des propriétés sensibilisatrices d'un grand nombre de colorants, a montré que ceux qui sont doués de propriétés sensibilisatrices appartiennent aux classes suivantes (1) :

Dérivés du diphénylméthane.
— du triphénylméthane.
— de l'acridine et la phénylacridine.
— de la quinoléine.

Il existe, en outre, des colorants appartenant à d'autres classes, mais qui n'agissent comme sensibilisateurs qu'en diminuant la sensibilité générale et dont l'effet n'est appréciable qu'en augmentant notablement la durée du temps de pose. Ces colorants ne présentent qu'un intérêt pratique très restreint.

(1) A. et L. Lumière et Seyewetz, *Revue des travaux scientifiques de MM. Lumière*, 1914, p. 123.

Les divers colorants, suivant leur constitution chimique, produisent des sensibilisations dans les régions diverses du spectre mais aucun d'eux, qu'il soit seul ou à l'état de mélange en proportions variables, ne permet de reproduire le spectre avec les valeurs relatives des couleurs telles qu'elles sont perçues par l'œil.

La sensibilisation n'est vraiment efficace que pour des régions très limitées du spectre : *le jaune et le vert* d'une part, *le rouge*, d'autre part.

Si l'on se contente de ces résultats partiels, on peut produire avec certains colorants, une sensibilisation plus grande pour le rouge et le jaune que pour le bleu et le violet, mais sans atteindre un effet sensibilisateur absolument complet. On peut enfin sensibiliser à la fois pour le *rouge*, le *jaune* et le *vert*, mais alors la sensibilité relative qu'on obtient ainsi pour chaque couleur en particulier, est notablement diminuée.

Les matières colorantes de la classe des *phtaléines* sont des sensibilisateurs très actifs pour le jaune et le vert.

L'*éosine* (tétrabromofluorescéine) sensibilise dans le *jaune* et un peu dans le *jaune vert*, mais elle n'agit pas dans le *vert bleu*.

L'*érythrosine* (tétraiodofluorescéine) et le *rose bengale* (dichlorotétraiodofluorescéine) se comportent comme l'éosine, mais leur action s'étend un peu plus loin dans le jaune vert. Des colorants bleus et violets de la classe de la rosaniline, particulièrement le *violet à l'éthyle* sont des sensibilisateurs pour le jaune et l'orangé.

Enfin, dans la classe des colorants de quinoléine, le *rouge de quinoléine* est également un sensibilisateur pour le jaune et le vert.

Les progrès les plus marqués réalisés dans la fabrication des plaques orthochromatiques datent de l'emploi, comme sensibilisateurs, de colorants de la classe des *cyanines* dont le type initial, la *cyanine ordinaire*, préparée en 1883 par Spalteholz (1), dans l'action de la potasse alcoolique sur un mélange d'*iodure d'amyle, de quinoléine et de lépidine*, n'est qu'un sensibilisateur médiocre pour le *jaune et l'orangé*.

En utilisant les propriétés sensibilisatrices du *rouge d'éthyle*, cyanine obtenue par l'action de la potasse alcoolique sur un mélange d'*iodoéthylates de quinoléine et de quinaldine*, le Dr Miethe (2) a fourni le point de départ des travaux entrepris par diverses fabriques de matières colorantes, pour préparer de nouveaux sensibilisateurs.

Les *Quinaldines cyanines* de couleur violet rouge ne sensibilisent que jusqu'à D. 1/2 C. dans l'orangé, tandis que les *Lépidines cyanines bleues* exercent leur action sensibilisatrice au delà de la raie C dans le rouge du spectre.

Les *quinaldines cyanines* possèdent plusieurs avantages sur les *lépidines cyanines* au point de vue photographique, et la sensibilisation dans le rouge étant très désirée, on a cherché à produire des quinaldines cyanines de nuance plus bleue, dans l'espoir de préparer de meilleurs sensibilisateurs pour le rouge.

(1) SPALTEHOLZ, *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 1847.
(2) MIETHE et BOOK, *D. ch. G.*, t. 37, p. 2018 et 38, p. 3804.

Le Dr König, de la fabrique Meister Lucius et Brüning est le premier arrivé à ce résultat (1) par l'emploi des *iodométhylates de quinoléine et de quinaldine* présentant des substitutions en *para* et en *méta*, les dérivés en ortho ne donnant pas naissance à des cyanines (2).

Parmi les plus intéressantes de ces cyanines, le Dr König a indiqué les sensibilisateurs suivants :

Orthochrome T (paratoluquinaldine, paratoluquinoléine, éthylcyanine) dont l'action sensibilisatrice plus complète que celle du rouge d'éthyle s'étend à l'orangé, au jaune, au vert et au rouge.

Pinachrome (paraéthoxyquinaldine, paraéthoxyquinoléine, éthylcyanine) exerce son action sensibilisatrice pour les radiations les moins réfrangibles du spectre jusque vers la raie C, et permet d'opérer avec une grande rapidité, quand on emploie l'écran rouge orangé pour obtenir le négatif du bleu, dans la photographie trichrome.

Pinaverdol (paratoluquinaldine, quinoléine, méthylcyanine) dont l'action sensibilisatrice est surtout active dans la région verte et jaune du spectre.

La Pinaflavine a une action sensibilisatrice analogue à celle du Pinaverdol, mais elle est plus active dans le vert.

Le Pinacyanol, l'Ethylcyanine, la Dicyanine, découverts plus tard, également par König, sont venus augmenter la liste des sensibilisateurs pour le rouge. Les deux premières étendent leur action sensibilisatrice jusque dans le voisinage de la raie B, avec une prédominance notable de l'orangé et du rouge par rapport au bleu, dans le cas du pinacyanol seulement. Enfin, la *dicyanine* produit la sensibilisation jusque dans l'extrême rouge, mais sans prédominance sur le bleu.

Par l'action du *sulfate de diméthyle* ou de *diéthyle* sur la *quinaldine*, on obtient des *sulfométhylates* ou des *sulfoéthylates* tels que :

CH^3

N

CH^3 $SO^3\text{-}O\text{-}CH^3$

qui se transforment en matières colorantes rouges et violettes de la classe des Cyanines par chauffage avec les alcalis caustiques. L'*Homocol* et l'*Isocol* brevetés par la Maison Bayer appartiennent à ce type de sensibilisateur.

Les matières colorantes appartenant à la série des cyanines ont été l'objet, dans ces dernières années, de nombreux travaux qui ont apporté quelques précisions dans la préparation des corps déjà utilisés, et ont amené la découverte d'un grand nombre de colorants nouveaux, dont quelques-uns seulement présentent un

(1) König, *Photographische Korrespondenz*, 1903.
(2) König, *Photographische Korrespondenz*, 1903.

intérêt pratique. La constitution chimique des colorants de la classe des cyanines a été à peu près élucidée à la suite des travaux de Fischer (1), de Kaufmann (2), W. König (3) et de Vongerichten (4).

Ces colorants peuvent être divisés actuellement en quatre groupes principaux : *les cyanines*, *les isocyanines*, *les pinacyanols et les dicyanines.*

C'est dans ces trois dernières classes de colorants qu'on trouve les sensibilisateurs les plus intéressants. Ils sont tous formés par la soudure de deux noyaux quinoléiques au moyen d'un seul atome de carbone dans les *isocyanines*, et de deux atomes de carbone dans les *pinacyanols* et les dicyanines. On peut les représenter comme suit :

Isocyanine (rouge d'éthyle).

Pinacyanol.

Dicyanine.

Les *isocyanines* sont obtenues par l'action d'un alcali sur un mélange à molécules égales d'un *alcoyliodure de quinoléine* et d'un *alcoyliodure de quinaldine.* La couleur de leur solution est pourpre par transparence, tandis que celle des cyanines est bleue. Le *pinachrome*, *l'ortochrome*, *le pinaverdol* appartiennent à cette classe.

Les *pinacyanols* se préparent comme les *isocyanines*, mais en présence de formaldéhyde. Enfin, les *dicyanines* se préparent comme les *isocyanines* mais on ajoute un oxydant.

Avant la guerre, les sensibilisateurs photographiques étaient fournis par l'industrie allemande sous des noms commerciaux ne rappelant pas leur constitution chimique, et leurs procédés de préparation n'étaient décrits que d'une façon très sommaire dans les brevets.

W. J. Pope et W. H. Mills (5) ont précisé les détails de ces préparations et ont décrits les modes d'obtention de toute une série de cyanines nouvelles qui n'ont qu'un intérêt théorique. Tous les essais faits avec ces composés montrent que, d'une façon générale,

(1) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 98, p. 204.
(2) *D. ch. G.*, t. 45, p. 1404.
(3) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 85, p. 514.
(4) *D. ch. G.*, t. 41, p. 3054 et t. 45, p. 3446.
(5) W. J. Pope et W. H. Mills, *Photo J.*, 1920, t. 60, n° 5, p. 188 et 253.

les propriétés sensibilisatrices tendent à diminuer au fur et à mesure que la molécule se complique. D'autre part, l'examen des divers spectres prouve que l'introduction d'un groupe *aminé* augmente le pouvoir sensibilisateur, tandis que cette d'un groupe *acétylé* le diminue beaucoup.

König (1) a préparé un sensibilisateur qui appartient à une nouvelle classe de colorants basiques dont il n'a pas indiqué la constitution : le *pinaflavol*. L'effet sensibilisateur de ce corps est comparable à celui du *pinaverdol* en présentant sur celui-ci un avantage marqué dans le vert.

Barbier (2) a étudié l'action de certaines substances alcoylées sur les colorations et pouvoirs sensibilisateurs des corps obtenus. Il a préparé industriellement un sensibilisateur désigné sous le nom de *pantachrome*. Les plaques sensibilisées avec ce colorant présentent un maximum vers 480, puis une remarquable continuité de 520 à 630 avec chute progressive jusqu'à la limite du rouge visible. Ce corps donne des plaques panchromatiques sensibles à tous les rayons visibles du spectre, avec un faible minimum vers 510°.

Parmi les corps qui ont été préparés et qui n'ont pas été mis dans le commerce, certains peuvent être intéressants pour des applications spéciales. *Iodéthylates de diméthylamino quinoléine* + *iodéthylate de toluquinaldine :* solution lilas, très bon sensibilisateur pour le jaune orangé avec chute brusque dans le ronge visible.

Iodéthylate de diméthylaminoquinoléine + *iodéthylate de diméthylaminoquinaldine :* solution bleue violacée, pouvoir sensibilisateur s'étendant très loin dans le rouge.

Le dérivé bromé, correspondant au dérivé iodé qui est le *pinacyanol* présente un pouvoir sensibilisateur analogue.

La Kryptocyanine (3) préparée par condensation de l'*iodoéthylate de lépidine* est un sensibilisateur remarquable pour l'infrarouge.

En solution à 1/500.000, il sensibilise pour l'infra-rouge avec maximum vers 760. Jusqu'à 850, son pouvoir sensibilisateur est supérieur à celui de la dicyanine, mais au delà, l'avantage reste à la *dicyanine*, la *Kryptocyanine* ne dépassant pas 900.

Ce colorant ne sensibilisant pas pour le vert mais seulement à partir de 680, si l'on interpose un écran jaune devant une plaque ainsi sensibilisée, on peut reproduire tous les effets qu'a observés Wood avec les radiations infra rouges, tels que le ciel traduit par du noir et les feuillages par du blanc. Ce colorant peut avoir des applications très intéressantes en astronomie.

Un nouveau sensibilisateur pour *le vert* a été isolé par W. Mille et Sir W. Pope (4) a partir d'un mélange d'*iodométhylate de picoline*, de *paradiméthylaminobenzaldéhyde* et de *pipéridine*.

Les solutions alcooliques de ce colorant donnent une bande

(1) König, *Phot. Rundschau*, 1921, t. 26, n° 6, p. 80.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1920, t. 27, p. 427.
(3) Adams et Hobler, *J. Americ Chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 2661.
(4) Mille et W. Pope, *Chem. Soc.*, t. 121, p. 946.

d'absorption dans le bleu et le vert avec maxima entre *475 et 460*. Des plaques traitées par une solution aqueuse à 1/30.000 de cette substance ont une sensibilité presque uniforme jusqu'à 560, la sensibilité décroît alors rapidement jusqu'à *620*.

UTILISATION DES MATIÈRES COLORANTES AU COURS DU DÉVELOPPEMENT.

Le problème de l'éclairage du laboratoire de développement s'est posé depuis le début de la photographie. Il a d'abord été résolu en s'éclairant avec les radiations lumineuses les plus brillantes pour l'œil et les moins actiniques pour la plaque photographique.

Cet éclairage primitivement et facilement réalisé avec des verres colorés dans la masse, pour le développement des plaques ordinaires, est devenu tout à fait insuffisant avec les plaques *orthochromatiques* et inutilisable avec plaques *panchromatiques* ainsi qu'avec les plaques *autochromes*. On a eu alors recours à des combinaisons colorées préparées en teignant des plaques de gélatine ou des papiers, avec des mélanges de colorants dont les spectres d'absorption, convenablement choisis, donnaient un éclairage vert *(papiers Virida)* ou un éclairage rouge *(papiers Rubra)* pouvant être employé, soit avec les plaques sensibles au rouge, soit avec les plaques sensibles au vert.

On a également empêché l'action des radiations actiniques sur la plaque pendant le développement, en additionnant le révélateur de certaines matières colorantes inactiniques rouges ou rouge orange qui les absorbent *(coxine, picrate de magnésie)* et qui ne teintent la plaque que d'une façon temporaire (la couleur pouvant être facilement éliminée par un lavage sommaire).

Tous ces moyens étaient devenus insuffisants pour le développement des plaques *panchromatiques*, au fur et à mesure que les perfectionnements apportés dans leur fabrication augmentaient la sensibilité dans le rouge et le vert. On ne pouvait plus, en effet, les développer que dans l'obscurité ou bien en s'éclairant avec une lumière rouge très faible, insuffisante pour suivre efficacement la marche du développement. On rechercha alors des substances susceptibles de diminuer notablement la sensibilité de la plaque, sans agir sur l'image latente, et cette voie finit par devenir féconde, en s'adressant aux matières colorantes.

La *désensibilisation* n'est entrée dans la voie pratique que depuis la découverte faite par Lüppo Cramer (1) de la curieuse action désensibilisatrice qu'exercent sur les plaques ordinaires et panchromatiques, la matière colorante *azinique* connue sous le nom de *phénosafranine* ainsi que divers colorants appartenant à cette même classe.

Il est curieux de remarquer que ce sont des colorants qui ont permis, les premiers, de réaliser pratiquement la sensibilisation chromatique ainsi que la désensibilisation dans les diverses régions du spectre.

(1) *Photographische Rundschau*, 1921, p. 29.

Contrairement à l'idée qui vient à l'esprit, ces substances ne fonctionnent pas comme de simples écrans colorés. Dans la sensibilisation chromatique, en effet, les régions pour lesquelles l'action est efficace, ne correspondent pas aux radiations que laisserait passer un écran teinté avec le colorant sensibilisateur, mais vraisemblablement à celles qui seraient absorbées par la combinaison du gélatino-bromure d'argent avec ce colorant.

En outre, la grande dilntion a laquelle agit le sensibilisateur, exclut toute possibilité d'une action purement optique.

Dans la *désensibilisation* au moyen de la *phénosafranine*, les solutions de ce colorant laissent passer le rouge et le violet, et pourtant désensibilisent les plaques pour ces régions du spectre. En outre, des safranines violettes exercent leur action sur les plaques ordinaires et panchromatiques, comme les safranines rouges, bien que leurs spectres d'absorption soient notablement différents les uns des autres.

Un autre rapprochement qu'on peut établir entre la sensibilisation et la désensibilisation est celui qu'a fait Lüppo Cramer en montrant que certains sensibilisateurs optiques pour un sel haloïde d'argent, peuvent devenir des désensibilisateurs pour d'autres sels haloïdes. Ainsi, les meilleurs sensibilisateurs chromatiques du chlorure et du bromure d'argent, tels que l'*érythrosine*, la *rhodamine* B, le *pinachrome*, le *pinacyanol*, employés en solution à 1/200.000^e réduisent la sensibilité générale des plaques au gélatino-iodure d'argent de 6 à 16 fois, tandis qu'elle est réduite d'environ 40 fois par la phénosafranine.

La découverte des propriétés désensibilisatrices des safranines. a été le point de départ de divers travaux sur des procédés de désensibilisation avec d'autres colorants.

Relation entre la constitution des matières colorantes et leur propriété désensibilisatrice.

Dans le but de déterminer dans quelle classe de composés, il convenait de chercher de nouveaux sensibilisateurs, A. et L. Lumière et Seyewetz ont examiné s'il y avait une relation entre la propriété désensibilisatrice d'une substance et sa constitution chimique (1).

Ils ont reconnu que non seulement la présence du noyau phénazinique fondamental des safranines :

$$C^6H^4 \begin{matrix} N \\ \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup \\ N \end{matrix} C^6H^4$$

était nécessaire, mais aussi celle de groupes amidés substitués dans les noyaux phényliques.

Ainsi, le *rouge neutre* qui est une *eurhodine* :

$$(CH^3)^2N{-}C^6H^3 \begin{matrix} N \\ \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup \\ N \end{matrix} C^6H^2 \begin{matrix} \diagup NH^2(HCl) \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. 29, p. 565.

a des propriétés désensibilisatrices très voisines de celle de la *phénosafranine* :

$$NH^2\text{-}C^6H^3 \underset{N}{\overset{N}{\langle\rangle}} C^6H^3\text{-}NH^2$$
$$\quad\quad\quad / \backslash$$
$$\quad\quad Cl \quad C^6H^5$$

Les safranines dans lesquelles on a éliminé un groupe aminé, comme l'*aposafranine*, ou celles dans lesquelles ce groupe est remplacé par l'oxygène, comme les *safranones*, ont leurs propriétés désensibilisatrices notablement atténuées. Si les deux groupes amidés des safranines sont remplacés par O et par OH, comme dans le *safranol*, la propriété désensibilisatrice ne subsiste plus. L'*acétylation* d'un groupe NH^2, la diazotation ou la copulation du groupe diazoïque avec un phénol, détruit également la propriété désensibilisatrice de la safranine initiale. Par contre, le remplacement du groupe C^6H^5 substitué dans l'azote azinique par C^2H^5 n'a pas d'influence sur cette propriété.

En examinant la classe des colorants la plus voisine des safranines, celle des *indulines*, qui ne diffère de la première que par le remplacement des groupes NH^2 par un ou plusieurs résidus $NH\text{-}C^6H^5$, Lumière et Seyewetz ont reconnu que ces colorants ne possèdent aucune propriété désensibilisatrice. Ils ont observé de même que les colorants de constitution voisine de celle des safranines, dans lesquels un atome d'azote est remplacé par du soufre (*thiazine*) ou par de l'oxygène (*oxazine*), même lorsqu'ils renferment des groupes NH^2 primaires ne sont pas des désensibilisateurs.

Par contre, dans des classes de colorants ayant une constitution très différente de celle des safranines, on a trouvé quelques représentants ayant des propriétés désensibilisatrices.

Ainsi dans les dérivés nitrés, l'*acide picrique* (trinitrophénol), le *jaune indien* (dérivé nitré de l'orangé IV) sont de faibles désensibilisateurs. L'aurantia (sel ammoniacal de l'hexanitrodiphénylamine) en solution à 1/1000e est un désensibilisateur aussi énergique que la phénosafranine pour le bleu; mais notablement moins actif pour le reste du spectre.

Un colorant azoïque, la *chrysoïdine*, a également de faibles propriétés désensibilisatrices.

En résumé, il ne paraît pas y avoir de relation bien définie entre la constitution des matières colorantes et leurs propriétés désensibilisatrices, puisqu'en dehors de la classe des safranines dont tous les représentants renfermant des groupes aminés ont des propriétés désensibilisatrices, on ne trouve que quelques colorants isolés dans d'autres classes.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux qu'on observe dans la sensibilisation chromatique. Il y a, en effet, deux classes de colorants, celle des *cyanines* et celle des *phtaléines* qui renferment un grand nombre de sensibilisateurs chromatiques, puis d'autres classes comme celle des dérivés de la *rosaniline*, dont quelques représentants seulement possèdent cette propriété.

Désensibilisation à l'aide de colorants ne teignant pas la gélatine.

Les inconvénients pratiques que présente la safranine de teindre fortement la gélatine des plaques et de nécessiter un lavage prolongé pour éliminer cette substance ainsi que de se fixer d'une façon permanente sur certaines qualités de films, ont fait rechercher des désensibilisateurs exempts de ces particularités.

L'*aurantia* ne teint ni la gélatine, ni les films, et s'élimine par un lavage très sommaire, mais elle ne possède pas, sauf pour la région bleue du spectre, des propriétés désensibilisatrices aussi complètes que la safranine.

König a préparé des matières colorantes fortement basiques colorées en vert intense, n'ayant pas d'affinité marquée pour les fibres végétales ou animales et dont les propriétés désensibilisatrices sont aussi énergiques que celles de la *phénosafranine* (1). Ces substances colorent très fortement les solutions révélatrices en vert, mais ne teintent pas la gélatine, ni le celluloïd, ni la peau. Il a désigné ces colorants sous le nom de *pinakryptol*. D'après König, le nombre de désensibilisateurs est au moins aussi grand que celui des sensibilisateurs, mais si la sensibilisation optique emploie toute une série de colorants ayant leur raison d'être, puisqu'ils correspondent à des actions locales différentes, il n'en est pas de même dans le cas de la désensibilisation, pour laquelle il suffit que la technique photographique possède une seule substance qui, tout en étant douée de propriétés désensibilisatrices, ne teigne ni la gélatine, ni le collodion, ni la peau, et puisse être ajoutée aux révélateurs normaux sans aucune modification.

Nature du phénomène de désensibilisation.

Jusqu'ici, on n'est guère fixé sur la nature de la réaction qui produit la désensibilisation. Toutefois, les expériences de Lumière et Seyewetz ont montré que la phénosafranine ne forme pas avec le gélatino-bromure d'argent une combinaison permanente et que si l'on désensibilise à la phénosafranine des plaques ordinaires et des plaques panchromatiques non exposées, elles peuvent reprendre leur sensibilité initiale dans toutes les régions du spectre, après un lavage prolongé suffisant pour éliminer la totalité de la matière colorante. Ces résultats peuvent être vraisemblablement expliqués par la formation entre le gélatino-bromure et la phénosafranine d'un *complexe d'adsorption* peu sensible à la lumière et qui se détruit peu à peu sous l'action de l'eau.

Lüppo Cramer considère que la désensibilisation est due à l'oxydation de la matière colorante, mais s'il en était ainsi, le bromure d'argent non exposé qui est seul désensibilisé devrait vraisemblablement conserver cette propriété après lavage. Or, les expériences précédentes semblent prouver qu'il n'en est pas ainsi. Ces essais

(1) *Photographische Rundschau*, 1922, t. 59, n° 7, p. 89.

montrent que la désensibilisation par la phénosafranine est un phénomène différent de la sensibilisation chromatique par les matières colorantes, car dans ce dernier cas, un lavage prolongé de la plaque n'apporte aucun changement à ses propriétés initiales.

EMPLOI DES MATIÈRES COLORANTES POUR LA SUPPRESSION DU HALO PHOTOGRAPHIQUE.

L'emploi du verre comme support de la couche sensible présente l'inconvénient de donner naissance au phénomène connu sous le nom de halo résultant de ce fait que les rayons lumineux les plus brillants, après avoir traversé la couche sensible, ne sont pas entièrement absorbés par cette couche. Ils traversent, en se réfractant, l'épaisseur du verre, puis se réfléchissent sur sa face postérieure et viennent de nouveau impressionner la couche sensible.

La production du halo se manifeste, dans ses effets les plus atténués, par la formation d'une auréole dégradée dans laquelle est noyée l'image, dans les contrastes les plus marqués.

Un des moyens les plus efficaces pour empêcher la production du halo par réflexion, dans le cas des plaques non orthochromatiques consiste à interposer, entre le verre et la surface sensible, une couche transparente colorée en rouge orangé ou en vert, de couleur inactinique convenablement choisie, qui absorbe toutes les radiations actiniques après leur réflexion sur la surface postérieure du verre (1).

La matière colorante qui teinte cette sous-couche doit avoir non seulement un spectre d'absorption convenable, mais elle ne doit pas diffuser dans l'émulsion, pour ne pas en diminuer la sensibilité. En outre, sa décoloration doit être facile pour ne pas gêner le tirage des positifs.

On ne trouve qu'un très petit nombre de colorants qui réalisent ces conditions. L'*acide rosolique* et le *rouge Congo* répondent à ces desiderata.

LES MATIÈRES COLORANTES DANS LA PHOTOGRAPHIE DES COULEURS

Reproduction photographique indirecte des couleurs.

Dans la reproduction photographique des couleurs par la *méthode indirecte*, les matières colorantes jouent un rôle important.

L'application de cette méthode comprend trois groupes d'opérations :

1° La sélection des couleurs, c'est-à-dire la représentation négative sur trois plaques séparées des radiations élémentaires rouges, jaunes et bleues réfléchies par l'objet, sorte d'analyse des couleurs ;

2° Le tirage des trois monochromes positifs, colorés respectivement en rouge, jaune et bleu correspondant aux négatifs ;

3° La superposition de ces trois monochromes qui constitue la synthèse définitive des couleurs *par soustraction*.

(1) A. et L. Lumière, 1906, B. F., n° 379.187.

Sélection des couleurs.

La sélection des couleurs dépend de deux facteurs principaux : *la sensibilité locale des plaques et la couleur des écrans.*

Les plaques doivent présenter des sensibilités respectives aussi grandes que possible pour les radiations *vertes*, *orangées* et *violettes* du spectre. On produit cette sensibilité locale en additionnant les plaques pendant leur préparation de matières colorantes sensibilisatrices appropriées. Nous avons vu à propos de la sensibilisation chromatique, les colorants spéciaux qui sont préconisés dans ce but.

Nous avons également indiqué les matières colorantes qui servent à la préparation des écrans teintés respectivement en *vert*, en *bleu violet* et en *orangé* dans la sélection trichrome.

Tirage des monochromes.

Les matières colorantes qui servent à colorer les monochromes sont variables suivant le procédé que l'on adopte pour le tirage.

1° *Procédé à la gélatine bichromatée.*

Ce procédé de tirage est basé sur l'insolubilisation de la gélatine bichromatée sous l'action de la lumière. Afin d'éviter la production de reliefs excessifs A. et L. Lumière ont introduit dans la préparation gélatinée, une matière colorante inactinique s'opposant à la pénétration des rayons lumineux actifs dans l'épaisseur de la couche sensible.

Cette matière colorante doit être facilement éliminée par lavage après développement, elle ne doit donc se fixer ni sur la gélatine ordinaire, ni sur la gélatine chromée. Enfin, elle doit être sans action sur les bichromates alcalins.

A. et L. Lumière ont utilisé dans ce but le *rouge de cochenille* ou *rouge solide D* qui réalise ces diverses conditions.

Les images ainsi formées sont constituées par des reliefs de gélatine insolubilisée incolore, sur un support provisoire d'où on les détache après les avoir teints pour les superposer sur un support unique.

Les matières colorantes qui servent à la teinture de la gélatine chromée doivent réaliser les qualités suivantes :

Stabilité à la lumière.

Possibilité d'augmenter ou de diminuer l'intensité des monochromes par des traitements appropriés.

A. et L. Lumière (1) ont utilisé, pour la teinture des monochromes, les mélanges de colorants suivants :

Bain rouge :

Eau	1000cc
Solution à 30/0 d'érythrosine J	25

(1) *Bulletin de la Société française de photographie*, 1901.

Bain bleu :

Eau..	1000^{cc}
Solution de bleu pur diamine à 3 0/0............	50
Solution de colle forte à 15 0/0..................	70

Bain jaune :

Eau..	1000^{cc}
Chrysophénine G..............................	4^{gr}
Alcool..	50^{cc}

On colore *dans le bain rouge* l'image provenant du négatif obtenu avec l'écran vert, *dans le bain bleu* celle qui correspond à l'écran orangé et *dans le bain jaune* celle qui provient du cliché impressionné à travers l'écran violet.

Après une superposition provisoire, on corrige, s'il y a lieu, les intensités relatives des images en les immergeant de nouveau dans les bains de teinture ou en les affaiblissant par lavage. Ces corrections effectuées, on procède à la superposition définitive des trois monochromes.

2° *Procédé de Feer aux diazo-sulfites.*

Ce procédé est basé sur la propriété que possèdent les dérivés diazoïques de former avec le sulfite de soude des combinaisons moléculaires beaucoup plus stables que le composé diazoïque initial, et dans lesquelles leur propriété caractéristique, celle de se combiner aux amines et aux phénols pour donner des matières colorantes azoïques, est complètement masquée.

Feer a, le premier, remarqué que les mélanges de ces combinaisons diazoïques sulfitées avec des amines et des phénols, se colorent lentement à la lumière en donnant une couleur identique à celle que fournit le composé diazoïque non sulfité avec ces mêmes amines ou phénols. Cet auteur a limité son étude à un petit nombre de substances.

A. et L. Lumière et Seyewetz (1) ont indiqué un procédé facile de préparation de ces corps et étudié un grand nombre de dérivés sulfités des amines en vue de l'étude de leurs propriétés photographiques et de la préparation de composés sensibles à la lumière aptes à fournir des monochromes rouges et jaunes destinés à la trichromie.

Mais toutes les tentatives pour produire des monochromes d'une couleur bleue convenable ont échoué. Aussi a-t-on dû recourir à un artifice consistant à transformer une épreuve positive au gélatino-bromure d'argent provenant du négatif du bleu, en bleu de Prusse. Ce premier monochrome bleu était recouvert de collodion renfermant un mélange apte à fournir du rouge par impression directe. Les mélanges donnant les meilleurs rouges sont ceux qui renferment du *tétrazotolysulfite ou de la tétrazoanisidine-sulfite de soude* en présence de *chlorhydrate de β-naphtylamine éther*.

(1) *Bulletin de la Société française de photographie*, 1896.

Après fixage, lavage prolongé, puis séchage, on recommence la même série d'opérations avec un collodion au *diazosulfite d'orthotoluidine* et à la *résorcine* donnant des images jaunes.

Seyewetz et Blanc (1) ont étudié le composé incolore qui prend naissance par l'action du *tétrazotoluidine-sulfite de sodium* sur la *β-naphtylamine éther* et la réaction suivant laquelle ce composé se transforme en matière colorante par l'action de la lumière.

Ils ont reconnu qu'une molécule de *tétrazotolysulfite- de sodium* se combine à deux molécules de β-uaphtylamine éther en donnant un composé incolore qu'ils ont isolé et qui répond à la formule suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^3\left\langle\begin{array}{l} CH^3 \\ NH\text{-}N\left\langle\begin{array}{l} SO^3H \\ C^{10}H^6\text{-}NH(C^2H^5) \end{array}\right. \end{array}\right. \\ | \\ C^6H^3\left\langle\begin{array}{l} NH\text{-}N\left\langle\begin{array}{l} C^{10}H^6\text{-}NH(C^2H^5) \\ SO^3H \end{array}\right. \\ CH^3 \end{array}\right. \end{array}$$

Ce composé se décompose sous l'action de la lumière. Il s'élimine *2SO² et 2H²O* et il se forme une matière colorante azoïque identique à celle qui prend naissance par l'action du tétrazoïque sur la β-naphtylamine éther dont la formule est la suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^3\left\langle\begin{array}{l} CH^3 \\ N = N\text{-}C^{10}H^6\text{-}NH(C^2H^5) \end{array}\right. \\ | \\ C^6H^3\left\langle\begin{array}{l} N = N\text{-}C^{10}H^6\text{-}NH(C^2H^5) \\ CH^3 \end{array}\right. \end{array}$$

3° *Procédé aux leucobases.*

König a préconisé, pour obtenir les monochromes destinés à la trichromie, la recoloration des *leucobases* de certaines matières colorantes dérivées de la *rosaniline*, sous l'action de la lumière.

Cette sensibilité est beaucoup exaltée en présence de nitrocellulose, par suite de l'action oxydante des groupements nitrés de la cellulose.

On dissout ces leucobases dans du collodion à la nitrocellulose additionné de nitromannite, qui en augmente encore la sensibilité.

Après exposition à la lumière, l'image est fixée par traitement avec l'*acide monochloracétique* qui constitue le meilleur dissolvant de la plupart de ces leucobases, tandis qu'elles sont à peine solubles dans l'acide acétique et ses dérivés di et trichlorés.

(1) *C. R.*, 1901 et 1902; *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. **27**, p. 747.

König emploie pour *le bleu*, l'*o*-chlortétraéthyldiamidotriphénylméthane :

$$\underset{(2)}{ClC^6H^4}-\underset{(1)}{CH}\begin{cases} C^6H^4-\overset{(4)}{N}(C^2H^5)^2 \\ C^6H^4-\underset{(4)}{N}(C^2H^5)^2 \end{cases}$$

Pour *le vert*, la leucobase du vert malachite ainsi que le métamidotétraéthyldiamidotriphénylméthane :

$$C^6H^5-CH\begin{cases} C^6H^4-N(CH^3)^2 \\ C^6H^4-N(CH^3)^2 \end{cases}$$

Leucobase du vert malachite.

Pour *le rouge*, la paraleucaniline et les leucorhodamines :

$$CH\begin{cases} C^6H^4-NH^2 \\ C^6H^4-NH^2 \\ C^6H^4-NH^2 \end{cases}$$

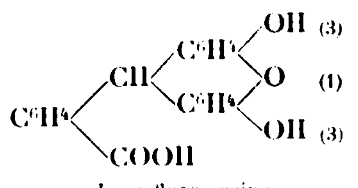
Paraleucaniline.

Pour *le violet*, la leucobase du violet cristallisé :

$$CH\begin{cases} C^6H^4-N(CH^3)^2 \\ C^6H^4-N(CH^3)^2 \\ C^6H^4-N(CH^3)^2 \end{cases}$$

Leucobase du violet cristallisé.

Pour *le jaune*, la leucofluorescéine et la leucoflavaniline :



Leucofluorescéine.

L'inconvénient de cette méthode réside non seulement dans le manque de sensibilité à la lumière des leucobases, mais aussi dans la difficulté d'éliminer complètement toute trace de la substance sensible après son exposition à la lumière, ce qui produit des blancs teintés et des images ternes.

4° *Procédé par décoloration.*

Le principe de cette méthode avait déjà été indiqué, en 1881, par Charles Cros. Il consiste dans la sélection que peuvent produire les radiations lumineuses, sur un ensemble de colorants facilement altérables par la lumière. Chaque colorant ne subit d'altération que sous l'influence des radiations colorées qu'il absorbe, c'est-à-dire des radiations dont les couleurs sont complémentaires de celles de ce colorant.

Ainsi, la lumière *bleue* traverse les particules *bleues* du mélange des colorants et, n'étant pas absorbée par ces particules, ne leur fait subir aucune altération. Par contre, ces mêmes radiations *bleues* ne traversent ni les particules *rouges*, ni les *jaunes*, puisque ces colorants les absorbent. On conçoit que les ondes lumineuses retenues déterminent une certaine réaction qui peut correspondre à une altération ou même à une destruction complète de la couleur. On peut expliquer de la même façon pourquoi la lumière *jaune* produit la décoloration des particules *bleues* et *rouges* sans agir sur l'élément *jaune*, et pourquoi la lumière *rouge* décolore le *bleu* et le *jaune* sans altérer le *rouge*. Enfin, la lumière *blanche* agissant sur toutes les particules colorées, les décolore toutes et il reste finalement la couleur blanche du support, tandis que les parties noires opaques préservant toutes les couleurs de l'action lumineuse, laissent subsister le mélange des trois couleurs, lequel est *noir*.

Pour obtenir ainsi une image stable qui ne soit plus altérable par la lumière, il faut pouvoir arrêter l'action des radiations lumineuses dès qu'on a obtenu une image d'intensité convenable. C'est pourquoi l'on choisit des colorants très peu sensibles à la lumière dans les conditions normales, mais dont la sensibilité ne se manifeste qu'après qu'ils ont été additionnés de substances sensibilisatrices convenables.

Pour arrêter l'action de la lumière, lorsque l'image est obtenue, on élimine le sensibilisateur par un dissolvant approprié n'ayant aucune action sur le colorant et on augmente la stabilité de ce colorant par l'action d'un sel métallique.

Le Dr Neuhans (1), indiqua, après Vallot et Worel, un mélange de colorants constitué par des solutions de *bleu méthylène*, d'*auramine* et d'*érythrosine*, ajoutées à une solution de gélatine, donnant des résultats notablement supérieurs à ceux de ses devanciers. Ce mélange, coulé sur verre opale et séché, était sensibilisé au moment de son emploi en l'imprégnant d'une solution d'*eau oxygénée* dans l'éther.

Worel indiqua, à la place de l'eau oxygénée comme sensibilisateur, l'emploi de l'*anéthol* (avec un mélange de *primerose*, *bleu victoria*, de *cyanine*, de *curcuma* et d'*auramine*), qui permit d'améliorer le procédé et d'utiliser le papier, comme support de la couche colorante sensible. Toutefois, ce procédé présente encore de grandes difficultés d'exécution et n'a donné jusqu'ici que des résultats très incomplets.

B. — Reproduction directe des couleurs sur une seule plaque.

Le procédé de photographie en couleurs par la méthode de superposition de trois monochromes qui exigeait trois négatifs, ne constituait qu'une solution assez imparfaite du problème de la photochromie et les difficultés d'exécution que présentait pratiquement cette méthode en limitèrent beaucoup le développement. Il

(1) Neuhans, *Phot. Rundschau*, 1903.

n'en fut pas de même du procédé de reproduction *directe* des couleurs sur une seule plaque qui, en raison de sa facilité d'emploi, prit rapidement un grand développement. Le principe en avait été entrevu, il y a longtemps, par Ducos du Hauron, et Joly essaya de l'employer sans succès. A. et L. Lumière en firent l'application pratique, en 1905, dans leurs plaques *autochromes* dont la préparation est basée sur le principe suivant :

Si l'on dispose à la surface d'une plaque de verre et sous forme d'une couche unique mince, un ensemble d'éléments microscopiques transparents et colorés en *rouge orangé*, *vert* et *violet*, on peut constater, si les rapports des intensités de coloration de ces éléments et de leur nombre sont convenablement établis, que la couche ainsi constituée, examinée par transparence, ne semble pas colorée et qu'elle absorbe seulement une fraction de la lumière transmise.

Les rayons lumineux traversant les écrans élémentaires *oranges*, *verts* ou *violets* reconstitueront, en effet, la lumière blanche, si la somme des surfaces élémentaires pour chaque couleur, et l'intensité de la coloration des éléments constitutifs, se trouvent établies dans des proportions relatives bien déterminées. Cette couche mince trichrome est ensuite recouverte d'une émulsion sensible panchromatique.

Si l'on soumet la plaque ainsi préparée à l'action d'une image colorée, en prenant la précaution de l'exposer par le dos, les rayons lumineux traversent les écrans élémentaires et subissent, suivant leur couleur et celle des écrans qu'ils rencontrent, une absorption variable, avant d'influencer la couche sensible. On a ainsi réalisé une solution qui porte sur des éléments microscopiques et qui permet de produire, après développement et fixage, des images colorées dont les tonalités sont complémentaires de celles de l'original.

Si l'on prend, en effet, une région de l'image colorée en rouge, les rayons lumineux rouges seront absorbés par les éléments verts de la couche, et traverseront seulement les éléments orangés et violets.

La couche sensible panchromatique sera donc impressionnée derrière ces derniers et restera inaltérée sous les écrans élémentaires *verts*.

Le développement réduira le bromure d'argent de la couche et viendra masquer les éléments orangés et violets, tandis que les éléments verts apparaîtront après fixage, l'émulsion qui les recouvre n'ayant pas été réduite par le révélateur.

On aura donc un résidu coloré vert complémentaire des rayons rouges considérés.

Les mêmes phénomènes se produiront pour les autres couleurs. C'est ainsi que, sous la lumière verte, les éléments verts seront masqués et la couche apparaîtra colorée en rouge. Dans la lumière jaune, l'image sera violette, etc...

Si au lieu de fixer l'image négative après développement, on l'inverse par le procédé connu, on obtiendra un positif direct présentant la coloration de l'objet photographié.

Comme grains colorés, A. et L. Lumière ont adopté la fécule de pomme de terre convenablement traitée pour séparer des éléments ayant de 10 à 15 millièmes de millimètre. Les grains sont divisés en trois lots qui sont teints respectivement en *rouge-orangé*, *vert* et *violet* à l'aide de matières colorantes convenablement choisies, puis mélangés, après dessiccation complète, en proportions telles que le mélange ne présente pas de teinte dominante. La poudre résultante est étalée au blaireau sur une lame de verre recouverte d'un enduit poisseux.

Avec des précautions convenables, on arrive à avoir une couche de grains juxtaposés sans aucune superposition.

On obture ensuite, avec du charbon de bois pulvérisé, les interstices qui peuvent encore exister entre les grains et qui laisseraient passer de la lumière blanche, puis on lamine la couche pour réduire au minimum les intervalles qui séparent les grains.

On a constitué de la sorte un écran dans lequel chaque millimètre carré de surface représente *8 à 9.000 petits* écrans élémentaires orangés, verts ou violets. La surface ainsi préparée est isolée par un vernis possédant un indice de réfraction voisin de celui de la fécule et enfin on coule une couche mince d'émulsion sensible panchromatique.

Fixation des matières colorantes sur les images argentiques positives sur verre ou sur film.

Méthode de fixation des colorants.

L'argent des épreuves photographiques positives obtenues par développement des sels haloïdes d'argent, n'a aucune affinité pour les matières colorantes et si l'on veut y fixer des colorants variés, il est indispensable de le transformer en composés divers pouvant jouer le rôle de mordants. Pour que le colorant employé ait une valeur pratique, il faut qu'il se fixe sur l'image sans teindre la gélatine, ou bien, s'il est retenu temporairement par cet excipient, il est nécessaire qu'il puisse être éliminé facilement par lavage à l'eau ou détruit par un réactif sans action sur le composé coloré qui forme l'image. On peut fixer des matières colorantes sur l'argent en appliquant l'un des deux principes suivants :

1° *Par transformation chimique de l'argent en un composé capable de jouer le rôle de mordant et de fixer des quantités de colorant proportionnelles aux opacités de l'argent de l'image;*

2° *En formant avec l'argent un composé susceptible de donner naissance à des matières colorantes par réaction sur certains composés organiques.*

Jusqu'ici, l'application du premier principe a seul permis d'obtenir des résultats utilisables.

Transformation chimique de l'argent en mordant.

Pour transformer l'argent d'un cliché en un composé pouvant remplir le rôle de mordant, il est indispensable que ce composé

soit insoluble dans l'eau. Les différentes substances insolubles susceptibles de se teindre, qui peuvent être formées à partir de l'image argentique, peuvent être classés comme suit :

1° *Halogénures d'argent simples et doubles;*

2° *Ferrocyanure d'argent simple et double*;

3° *Composés argentiques renfermant du chrome* (action du ferricyanure de potassium, en présence de bichromate alcalin et d'acide sulfurique ou d'acide chromique);

4° *Composé argentique formé avec la quinone en présence de bromure alcalin* (quinochrome);

5° *Sulfocyanure d'argent et de cuivre;*

1° *Halogénures d'argent simples et doubles.*

L'emploi des halogénures d'argent comme mordant des colorants basiques a été indiqué pour la première fois par Traube (1), qui reconnut que l'*iodure d'argent* est celui des trois halogènes qui a le plus d'affinité pour les matières colorantes.

Pour former l'*iodure d'argent*, on emploie, soit une solution d'iode dans l'iodure de potassium, soit un mélange de *ferricyanure* et d'*iodure de potassium.*

Traube indiqua l'emploi de colorants basiques, sans désigner particulièrement ceux qui sont utilisables. Les épreuves obtenues par ce procédé sont opaques, car elles renferment de l'iodure d'argent combiné à la matière colorante qui s'y est fixée.

Si l'on essaie d'éliminer cet iodure d'argent par traitement avec une solution d'hyposulfite de soude ou une solution de cyanure de potassium, l'image devient transparente, mais s'affaiblit notablement et se diffuse dans la couche, le composé colorant étant un peu soluble dans l'hyposulfite. On a indiqué l'action du tanin sur l'image teinte pour éviter cet inconvénient, mais il subsiste malgré ce traitement. Il est à remarquer que les colorants fixés sur l'iodure d'argent, n'ont pas les mêmes propriétés que ceux qui teintent la gélatine.

L'iodure d'argent paraît donc former une véritable combinaison avec la matière colorante. Ainsi, la gélatine teinte avec la *fuchsine* et le *vert malachite* peut être décolorée facilement par l'action du bisulfite de soude, tandis que l'iodure d'argent teint résiste à l'action de ce réactif, ce qui permet de décolorer la gélatine sans agir sur l'image.

Tauleigne et Mazo (2) indiquèrent une amélioration du procédé Traube en employant un *iodure d'argent transparent* préparé en transformant d'abord l'argent en *chlorure* par le *chlorure cuivrique*, puis le *chlorure* en *iodure* par l'*iodure de potassium*. La formation d'iodure d'argent doit, d'après les auteurs, dispenser du fixage. Nous avons reconnu que si l'épreuve ainsi obtenue est moins opaque, sa transparence est insuffisante pour supprimer le fixage,

(1) *Eder's Jahrbuch*, 1907, p. 103.
(2) *Eder's Jahrbuch*, 1911, p. 365.

et les inconvénients, quoique un peu atténués, restent les mêmes que dans le procédé initial de Traube.

Si l'on essaie d'associer aux halogénures d'argent, d'autres sels haloïdes insolubles obtenus par réaction de l'argent sur les sels haloïdes solubles des métaux au maximum d'oxydation, tels que les sels *mercuriques* et les sels *cuivriques*, on n'obtient que de mauvais mordants bien inférieurs à l'iodure d'argent.

2° *Ferrocyanures d'argent simples et doubles.*

Le ferrocyanure d'argent qui se forme quand on traite l'épreuve argentique par une solution de ferricyanure de potassium ne constitue qu'un mordant assez faible pour les matières colorantes.

Par contre, les *ferrocyanures doubles* sont de bien meilleurs mordants. On les obtient en remplaçant le ferrocyanure de potassium par des mélanges de ferricyanure et de sels métalliques dont les ferrocyanures sont insolubles, en présence de divers adjuvants : *chlorure cuivrique* et *citrate de potasse*, *nitrate d'urane*, et *acide oxalique*, *citrate ferrique* et *acide oxalique*, *acétate de plomb* et *acide acétique*, *chlorure de cobalt*, *citrate de potasse* et *acide citrique*.

a) *Ferrocyanure d'argent et de cuivre.* — L'emploi du ferrocyanure d'argent et de cuivre a été indiqué par Namias (1) et étudié par divers auteurs (2).

L'étude de ce procédé de mordançage nous a montré que le ferrocyanure de cuivre, formé dans certaines conditions, est effectivement un excellent mordant pour divers colorants basiques dans lesquels il se teint rapidement et très régulièrement.

Lorsque ces colorants sont convenablement choisis, ils ne laissent pas de résidu coloré appréciable dans les fonds, après un lavage suffisamment prolongé. Ce procédé donne avec quelques colorants, des images intenses dont les blancs ne sont pas teintés. La coloration rouge faible de l'épreuve virée n'a pas d'influence appréciable sur celle de l'image teinte.

b) *Ferrocyanure d'argent et d'urane, ferrocyanure d'argent et de fer.* — Les ferrocyanures doubles qui prennent naissance par l'emploi du mélange de ferricyanure de potassium et d'acide oxalique, additionné soit de nitrate d'urane, soit de citrate ferrique, constituent de très bons mordants pour les colorants basiques et se comportent à cet égard sensiblement comme le *ferrocyanure de cuivre et d'argent* avec les mêmes colorants basiques.

c) *Ferrocyanure d'argent et de cobalt.* — Ce ferrocyanure de couleur violacée, s'obtient en traitant l'image argentique par une solution diluée de sulfate de cobalt additionnée de ferricyanure de potassium et d'un grand excès de citrate de potasse pour dissoudre le ferricyanure de cobalt. On opère en liqueur acidulée par l'acide acétique (3). Ce ferrocyanure double est un mordant moins éner-

(1) *C. R. du Congrès de Chimie appliquée*, 1909, Londres.
(2) *Phot. Rundschau*, 1916, p. 150.
(3) Strauss, *Phot. Rundschau*, t. 60, n° 5, p. 69.

gique que les précédents, mais sa couleur neutre ne modifie pas la couleur initiale de la solution colorée.

3° *Mordançage au chrôme.*

L'emploi du chrôme comme mordant a été le premier procédé de mordançage utilisé pour produire des images susceptibles de fixer par voie de teinture, différents colorants. Primitivement, la substance sensible employée n'était pas formée par un sel d'argent, mais par un sel de chrôme qui fournissait lui-même le mordant sous l'action de la lumière.

C'est le procédé signalé par Kopp, en 1863, perfectionné par Villain, en 1892, qui utilisait l'action réductrice de la lumière sur le bichromate d'ammoniaque en présence d'une petite quantité d'un catalyseur, le *métavanadate d'ammoniaque.*

L'image qui prend ainsi naissance est constituée par du *sesquioxyde de chrome* qui se forme dans les régions qui correspondent aux ombres du sujet proportionnellement à l'opacité de ces ombres.

Le cliché lavé est plongé dans le bain de teinture préalablement porté à l'ébullition. Ce procédé n'est donc pas applicable au mordançage des épreuves argentiques et ne convient que pour des reproductions photographiques grossières.

La transformation directe de l'argent, réduit en un composé chrômé pouvant être teint avec les colorants basiques, a fait l'objet de diverses méthodes. Dans le procédé Yves (1), on blanchit l'argent dans un mélange de *ferricyanure alcalin* et d'*acide chromique*, on teint ensuite dans les solutions acides de colorants basiques. Pour que les épreuves soient aussi transparentes que possible, il est nécessaire que le blanchiment ait lieu dans des solutions très diluées.

Les épreuves traitées par ce bain deviennent blanc jaunâtre; on les lave jusqu'à ce que que les parties transparentes soient complètement incolores. L'image peut alors être teinte avec certains colorants basiques, tels que le *bleu de méthylène*, la *fucshine*, la *chrysoïdine.*

4° *Sulfocyanure de cuivre et d'argent.*

Le procédé dans lequel on fait usage de ce mordant a été indiqué par Christensen (2) qui préconise l'emploi d'un bain ayant la composition suivante :

Eau	1000^{cc}
Sulfate de cuivre	40^{gr}
Sulfocyanure de potassium..........	20
Citrate de potassium	60
Acide acétique cristallisé	30^{cc}

(1) E. Yves, *Brit. J. Photogr.*, 1920, t. 13, n° 16, p. 43.

(2) Christensen, *D. R. P.*, n° 319469 (27 sept. 1917), *Phot. Korrespond.*, 1919, p. 274.

L'image blanchit assez lentement dans cette solution. Le mordançage a lieu, même pour une transformation de l'argent assez incomplète. Après blanchiment superficiel de la couche argentique, on lave jusqu'à décoloration complète des parties transparentes. L'argent ainsi transformé se teint facilement dans les solutions d'un grand nombre de colorants *basiques* et de quelques colorants *acides* dérivés des *phtaléines*. Le *sulfocyanure de cuivre et d'argent* est un des meilleurs mordants pour les colorants basiques. Comme il ne laisse pas de trace apparente, il ne modifie pas la couleur des matières colorantes employées pour le teindre.

5° *Mordançage avec les quinones et un bromure alcalin.*

Le mélange de 1 partie de benzoquinone et 5 parties de bromure de potassium dissous dans 200 parties d'eau a la propriété de virer en brun les images argentiques (1). Ce mélange désigné sous le nom de *quinochrome* transforme vraisemblablement l'argent en *perbromure d'argent*.

Le virage au quinochrome mordance pour les colorants basiques. L'action de ce mélange ne doit pas être trop prolongée, afin d'éviter qu'il colore la gélatine. Dès que l'image est virée, on lave pendant quelques minutes, puis on teint dans les solutions de colorants basiques, additionnées d'acide acétique.

La couleur des teintures obtenues diffère notablement de celle de la solution de matière colorante employée, l'argent ainsi viré ayant une tonalité jaune brunâtre qui s'ajoute à celle du colorant. Les blancs sont assez purs. La *toluquinone* se comporte comme la benzoquinone. La *benzoquinone sulfonique*, en présence de bromure alcalin, est également un mordant pour les colorants basiques, mais elle colore les parties transparentes.

6° *Mordançage pour les colorants acides.*

V. D. Kelley a fait breveter un procédé qui, d'après cet auteur, permet de teindre à chaud avec les colorants acides. On insolubilise d'abord la gélatine au formol, puis on mordance dans le mélange suivant :

Eau..............................	1000^{cc}
Bichromate de potassium...........	5^{gr}
Bromure de potassium..............	10
Sulfate de cuivre.................	14
Acide chlorhydrique...............	10^{cc}

et on fixe dans une solution d'hyposulfite de soude bisulfité. On teint ensuite dans une solution de matière colorante acide à 0,5 0/0, à une température comprise entre 45 et 50°. L'auteur indique qu'il

(1) A. L. Lumière et Seyewetz, *Bull. Soc. fr. Photographie*, 1910, B. F. n° 429.310, du 16 juillet 1910.

se forme un composé transparent de cuivre et de chrôme, combiné à de l'oxyde d'argent. Ce dernier est soluble dans le bain de fixage qui ne dissout pas le composé de cuivre et de chrôme.

Ce procéde donne des résultats très inférieurs à ceux qui utilisent les colorants basiques à froid.

Nature des colorants teignant les mordants argentiques.

Nous avons vu que la propriété de teindre les mordants précédents fixés sur l'argent ne se rencontrent, d'une façon générale, que parmi les colorants basiques. On peut arriver dans certains procédés à fixer à chaud quelques colorants acides, après avoir insolubilisé la gélatine, mais les teintures obtenues sont peu intenses et ne résistent pas au lavage prolongé.

Nous avons déterminé, pour les meilleurs mordants, quelles sont les classes de couleurs basiques pouvant fournir les matières colorantes susceptibles de les teindre. Ces mordants sont les suivants :

Sulfocyanure d'argent et de cuivre ;

Ferrocyanure d'argent et de cuivre;

Quinone et bromure de potassium (quinochrome) ;

Ferrocyanure d'argent et oxyde de chrome.

On a choisi une série de représentants de constitution connue dans les diverses classes suivantes de colorants basiques :

Colorants azoïques non sulfonés ; Dérivés du di et du triphénylméthane ; Thiazines ; Oxazines ; Eurhodines ; Safranines ; Indulines ; Dérivés de la quinoléine, de l'acridine et de la phénylacridine ; Dérivés thiobenzénvliques.

Les mordants les meilleurs sont le *sulfocyanure d'argent et de cuivre* ainsi que le *ferrocyanure d'argent et de cuivre.*

Toutefois, si l'on veut que les teintures soient de même couleur que le colorant employé, il faut donner la préférence au premier mode de mordançage qui ne donne aucune teinte initiale, tandis que le ferrocyanure d'argent et de cuivre est rouge clair.

Le mordant au ferrocyanure d'argent et de cuivre ne modifie que faiblement les couleurs des images rouges, bleues et violettes ; par contre, il ne permet pas d'obtenir de jaune pur.

Theorie de la fixation des couleurs.

La théorie de la teinture de l'argent par l'intermédiaire des mordants n'a pas été élucidée jusqu'ici. La fixation des couleurs a lieu vraisemblablement par un processus analogue à celui de la teinture des fibres au moyen des colorants pour mordants métalliques, avec cette différence pourtant que, dans les cas de fibres, ce sont les oxydes insolubles qui donnent avec les colorants acides de véritables laques et que, pour former ces laques, les colorants doivent posséder certains *groupements tinctogènes* (*OH et COOH* ou *deux OH* en position ortho) pour jouir de cette propriété.

Dans le cas qui nous occupe, la laque se forme vraisemblablement avec des composés, tels que *ferricyanures*, *sulfocyanures*,

chromates, dont les acides sont susceptibles de former des composés insolubles avec certains colorants basiques, sans qu'on observe dans la constitution de ces colorants, comme avec ceux qui se fixent sur les mordants métalliques, des groupements tinctogènes définis.

Toutefois, on peut remarquer qu'en dehors des colorants du *triphénylméthane* et de *quelques azoïques*, tous les autres colorants, tels que *thiazines*, *eurhodines*, *safranines*, *indulines*, *acridines*, *phénylacridines*, renferment comme l'*indamine* un résidu de diphénylamine dont les deux noyaux sont réunis en ortho par du soufre ou de l'azote.

Bullok (1) tend à rapporter les phénomènes de teinture de l'argent par l'intermédiaire des mordants, à la floculation mutuelle des colloïdes de charges électriques de signe contraire. Il a montré notamment que si l'on précipite dans la gélatine, de l'alumine, du chrôme ou du fer, choisis comme mordants électropositifs, on diminue beaucoup l'affinité de cette gélatine pour les colorants basiques, tandis que les propriétés inverses se manifestent avec les colorants acides.

EMPLOI DES MATIÈRES COLORANTES EN CINÉMATOGRAPHIE

La teinture des films, pour produire des effets colorés variés, à la projection, consomme des colorants acides. Ceux-ci teignent la gélatine qui forme l'excipient de l'image mais non l'argent de cette image.

La fixation de la matière colorante sur l'argent seul, sans teinter les parties transparentes, donne lieu également à diverses applications, mais, dans ce cas, il est nécessaire de mordancer préalablement l'image par l'un des procédés que nous avons mentionnés plus haut. On peut teindre alors en toutes couleurs le mordant, avec trois colorants basiques initiaux tels que le *bleu méthylène*, la *rhodamine S* et l'*auramine*, dont le mélange en proportions variables peut produire toute la gamme des teintes.

La cinématographie en couleurs n'a pu donner jusqu'ici des résultats intéressants que par la méthode indirecte, en opérant comme dans la trichromie à partir de trois négatifs. Ces trois images négatives sont imprimées l'une à la suite de l'autre ou disposées en triangle sur une même bande pelliculaire et servent à tirer trois positifs que l'on superpose à la projection. On obtient ce résultat au moyen de trois objectifs dont les images se superposent sur un même écran. On ne teint pas ces trois positifs, mais on interpose seulement devant les objectifs qui les projettent, des écrans transparents colorés respectivement en *vert*, *orangé* et *violet* identiques à ceux qui ont été employés pour la prise des négatifs. Cette superposition des trois images colorées sur l'écran donne l'effet polychrome du sujet.

(1) *Faraday Society*, Trans., 1923.

IMAGES PHOTOGRAPHIQUES FORMÉES AVEC LES COMPOSÉS DIAZOÏQUES

Pour terminer, je signalerai la formation de colorants azoïques pour produire des images photographiques à partir de négatifs ou de dessins à traits noirs sur papiers transparents.

Les procédés basés sur la production de matières colorantes azoïques, utilisent la décomposition des dérivés diazoïques ou de certaines de leurs combinaisons, sous l'action de la lumière.

Nous en avons mentionné un plus haut, à propos de la trichromie par superposition : c'est le procédé de Feer dans lequel on décompose par la lumière, des *tétrazosulfites alcalins* additionnés de phénols ou d'amines qui donnent ainsi naissance à des colorants azoïques.

La décomposition que subissent les dérivés diazoïques sous l'influence de la lumière, a servi de base à divers procédés de tirage de négatifs ou de dessins au trait sur papier transparent.

Dans ces procédés, on forme des matières colorantes azoïques de couleur variée, avec le diazoïque non décomposé, en traitant l'image après son exposition à la lumière par des solutions alcalines de phénols au d'amines.

On peut également former des matières colorantes avec le phénol résultant de la décomposition du diazoïque, par l'action d'un autre diazoïque qui agit seulement sur les portions ayant subi l'actiou de la lumière.

On lave ensuite à l'eau, pour éliminer le diazoïque en excès. Dans tous ces procédés. il reste des colorations résiduelles dans les blancs de l'image, de sorte qu'on a des copies plus ou moins terues.

De plus, les diazoïques n'ont qu'une durée assez limitée et les papiers préparés avec ces produits ne peuvent être conservés que pendant un temps assez court.

Dans ces derniers temps, on a préconisé l'emploi des anhydrides diazoïques dérivés de l'amido-naphtol (1.2) sulfonique (4) (1), qui

N=N-OH / OH / SO^3H → N=N / OH / O / SO^2—

présentent une stabilité remarquable et ne laissent aucun résidu coloré après décomposition. Ces anhydrides sont colorés en jaune et se décolorent complètement par la lumière.

Si on les additionne d'un acide tel que l'acide citrique ou l'acide tartrique, on peut les mélanger à des substances pouvant se copuler en milieu alcalin avec le diazoïque, telles que la *résorcine*, la *phloroglucine* et la *méthylphénylpyrazolone*. Ces mélanges étendus

(1) KALLE et Cie, Brevet Français, n° 558.465 (1923).

sur du papier le colorent en jaune clair et deviennent incolores sous l'action de la lumière.

Lorsqu'on soumet ces papiers après exposition à l'action de vapeurs ammoniacales, il se forme un colorant azoïque dans toutes les portions où le diazoïque n'a pas subi de décomposition par la lumière. Le papier reste blanc dans les parties où le diazoïque a été décomposé et il se trouve ainsi fixé simplement par l'action de la vapeur ammoniacale.

Avec la résorcine, par exemple, il se forme un colorant azoïque violet noir, répondant à la formule :

N═══N
OH OH
SO^3NH^4 OH

Nous avons passé en revue les applications les plus importantes des matières colorantes à la photographie et croyons avoir montré, par la variété de ces applications, combien les progrès de la science photographique sont intimement liés à ceux de l'industrie des colorants artificiels et à la connaissance de leur constitution qui a permis d'en généraliser l'emploi.

Si l'importance de la consommation des matières colorantes dans l'industrie photographique n'est certes pas comparable à celle de l'industrie tinctoriale, nous croyons qu'aucune autre industrie ne peut lui être comparée au point de vue de la multiplicité des applications des colorants artificiels.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 103. — Sur la constante d'hydrolyse du sucre; par M. H. COLIN et Mlle A. CHAUDUN.

(24.7.1925).

On admettait jusqu'à ces derniers temps que l'hydrolyse du saccharose par les acides étendus obéissait à la loi de Wilhelmy, c'est-à-dire que le rapport $k = \frac{\frac{dx}{dt}}{a - x}$ de la vitesse d'hydrolyse à la quantité de sucre non transformé, constant au cours de la réaction, était indépendant de la concentration initiale du sucre.

Des mesures récentes ont montré que le phénomène est beaucoup plus complexe qu'on ne l'avait cru tout d'abord. Les auteurs anglais Moran et Lewis estiment que le quotient $k = \frac{\frac{dx}{dt}}{a - x}$ croît du simple au double (de 1,21 à 2,30) lorsque la concentration en saccharose, a, augmente de 1 à 70 gr. p. 100, les conditions expérimentales étant les suivantes : $HCl = N/10$, $t = 25°$; par contre, ils obtiennent des valeurs sensiblement indépendantes de a en remplaçant k par $k \times \frac{V - v}{V}$, V représentant le volume de la solution et v celui du saccharose dissous, ce qui revient à substituer à la concentration telle qu'on l'envisage habituellement l'*activité*, c'est-à-dire la concentration rapportée au volume d'eau libre.

Nous avons effectué (1) de notre côté un grand nombre de mesures en vue de déterminer la relation entre la teneur en saccharose et la vitesse d'inversion. Nos premières expériences ont porté sur l'acide sulfurique et nous nous sommes limités pour plus de sûreté aux poids de sucre compris entre 5 et 40 gr. p. 100. L'hydrolyse était suivie au polarimètre ($\lambda = 5461$), la réaction s'accomplissant dans le tube polarimétrique lui-même. Les solutions de concentrations différentes étant placées côte à côte dans des conditions rigoureusement identiques, il importait peu que la température variât au cours de l'hydrolyse; la seule condition, imposée par la présence du lévulose, était de ramener, au moment des lectures, toutes les liqueurs à la même température.

Voici une expérience (tableau I) entre autres, dans laquelle le catalyseur était SO_4H_2 environ décinormal; la température était maintenue fixe (25°) pendant les dix premières heures — ne fût-ce que pour vérifier que, dans ces conditions, k reste constant pour chaque

(1) H. Colin et A. Chaudun (*C. R.*, 1924, t. **179**, 1607).

valeur de a —; elle variait ensuite entre 22° et 25°. Les pertubations dues à la transformation du glucose libéré (glucose à pouvoir rotatoire élevé) en glucose stable sont négligeables en raison de la faible valeur de la vitesse d'hydrolyse relativement à la vitesse d'évolution du glucose, celle-ci se trouvant favorisée par l'acidité du milieu.

TABLEAU I.

Temps en heures	$k = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{a}{a-x}$				$k_{40} - k_5$	$\frac{k_{40} - k_5}{k_5}$
	$a = 5$ 0/0	$a = 10$ 0/0	$a = 20$ 0/0	$a = 40$ 0/0		
$t = 25°$ 2,5........	0,0396	0,0422	0,0458	0,0524	0,0128	0,32
5..........	0,0395	0,0416	0,0454	0,0522	0,0127	0,32
7,5........	0,0391	0,0418	0,0458	0,0519	0,0128	0,32
10..........	0,0393	0,0416	0,0455	0,0522	0,0127	0,32
$22° < t < 25°$ 32..........	0,0321	0,0336	0,0374	0,0423	0,0102	0,31
49..........	0,0324	0,0342	0,0381	0,0430	0,0106	0,32
62..........	0,0326	0,0346	0,0390	0,0436	0,0110	0,33

On voit immédiatement que, toutes choses égales d'ailleurs, la constante d'hydrolyse est d'autant plus grande que la teneur en sucre est elle-même plus considérable; mais le quotient $\frac{k_{40} - k_5}{k_5}$ est seulement égale à 0,32, alors que les auteurs anglais trouvent 0,424. Ils opéraient, il est vrai, avec HCl à $n/10$; ne serait-ce pas là l'origine des divergences entre leurs résultats et les nôtres?

Pour nous en assurer, nous avons substitué à l'acide sulfurique d'autres acides : chlorhydrique, trichloracétique, bromhydrique, oxalique; quelques-uns des résultats obtenus sont résumés dans les tableaux II, III, IV et V.

Il apparaît nettement que *la valeur du rapport* $\frac{k_{40} - k_5}{k_5}$ *dépend de l'acide employé*; égale à 0,59 en moyenne pour l'acide chlorhydrique, à 0,47 pour l'acide trichloracétique et l'acide bromhydrique, elle n'est plus que de 0,32 pour l'acide sulfurique et descend à 0,19 pour l'acide oxalique; elle diminue donc avec la force de l'acide et tout portait à croire qu'elle tendait vers zéro.

La réalité est un peu différente; il est bien exact que le quotient $\frac{k_{40} - k_5}{k_5}$ ne cesse de décroître avec le degré de dissociation de l'acide mais qui plus est, il devient *négatif* dans le cas des acides

Tableau II. — HCl = $n/10$ environ; température 15°-20°.

Temps en heures	$k = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{a}{a-x}$				$k_{40} - k_5$	$\frac{k_{40} - k_5}{k_5}$
	$a = 5$ 0/0	$a = 10$ 0/0	$a = 20$ 0/0	$a = 40$ 0/0		
3,5	0,01728	0,01801	0,02120	0,02805	0,01177	0,62
7	0,01714	0,01796	0,02058	0,02780	0,01066	0,62
31,5	0,01800	0,01856	0,02114	0,02810	0,01010	0,56
49	0,01773	0,01812	0,02032	0,02798	0,01025	0,57

Tableau III. — CCl^3-COOH = 9,5 $n/100$; température = 20°-22°.

8	0,02305	0,02419	0,02706	0,03403	0,01098	0,47
22	0,01905	0,02072	0,02214	0,02712	0,00807	0,42
30	0,01939	0,02102	0,02321	0,02951	0,01012	0,52

Tableau IV. — HBr = $n/10$; température = 14°-20°.

8	0,02812	0,02935	0,03280	0,04325	0,01513	0,53
15	0,01709	0,01763	0,01940	0,02486	0,00777	0,45
27	0,01576	0,01671	0,01804	0,02325	0,00749	0,47
39	0,01497	0,01591	0,01723	0,02174	0,00677	0,45

Tableau V. — HOOC-COOH = $n/8$ environ; température = 16°-22°.

17	0,00779	0,00806	0,00822	0,00899	0,00120	0,16
24	0,00801	0,00816	0,00860	0,00950	0,00149	0,18
39	0,00757	0,00769	0,00823	0.00910	0,00153	0,20
48	0,00751	0,00762	0,00824	0,00902	0,00151	0,20

peu dissociés. L'expérimentation est alors particulièrement délicate du fait de la lenteur de l'hydrolyse par les acides faibles; l'acide acétique et même l'acide formique sont si peu actifs à la température ordinaire que nous avons dû opérer à 35°, ce qui — nous nous en sommes assurés — ne change pas la physionomie des résultats.

On obtient ainsi, pour le rapport $\frac{k_{40} - k_5}{k_5}$, les valeurs suivantes (moyenne de trois expériences) :

Acide formique	— 0,06
Acide acétique..................	— 0,20

et l'ensemble des résultats se trouve condensé dans le tableau ci-contre.

Acides étudiés	$\frac{k_{40} - k_5}{k_5}$
HCl 9,8 $n/100$....................	0,58
HCl $n/10$ + KCl $n/10$............	0,46
HBr $n/10$........................	0,47
CCl^3-COOH 9,5 $n/100$...........	0,47
SO^4H^2 10,3 $n/100$...............	0,32
HOOC-COOH $n/8$..................	0,18
H-COOH $n/10$	— 0,06
CH^3-COOH $n/10$	— 0,20

La relation entre la constante d'hydrolyse et la concentration du saccharose, pour une même dose d'acide, dépend donc du catalyseur; le rapport $\frac{k_{40} - k_5}{k_5}$, positif pour les acides forts, diminue en même temps que la dissociation de l'acide et devient négatif si l'inversion est le fait d'acides faibles, tels que H-COOH et CH^3-COOH. Le quotient $\frac{k_{40}}{k_5}$, différent de l'unité, contrairement à ce qu'exigerait la loi de Wilhelmy, varie avec l'acide employé; on n'y changera rien en substituant, dans les calculs, l'activité à la concentration, le facteur de correction $\frac{V - v_{40}}{V - v_5}$ étant indépendant de la nature du catalyseur.

N° 104. — Sur la déshydratation des alcools primaires à radicaux tertiaires; par M. Al. FAVORSKY et Mme J. ZALESSKY-KIBARDINE.

(15.7.1925.)

Les transpositions moléculaires des alcools primaires, secondaires et tertiaires à radicaux tertiaires, suivies par la migration des radicaux, ainsi que les transformations analogues des pinacones et des glycols trisubstitués ont été, pendant les deux dernières dizaines d'années, l'objet d'une attention spéciale de la part

de plusieurs auteurs, c'est pourquoi nous avons à présent un matériel expérimental assez grand, dû principalement aux travaux de M. A. Haller, de M. M. Tiffeneau et de M. H. Meerwein et de leurs collaborateurs.

On a essayé de trouver, dans le mécanisme de ces transpositions, la clé de la question de la distribution de l'affinité parmi les atomes de carbone, unis par une liaison simple, et d'expliquer, en conséquence de cette distribution, la mobilité différente des radicaux, leurs aptitudes migratrices comparatives.

Dans notre laboratoire ont été étudiées, sur des termes divers, les transpositions moléculaires des alcools primaires à radicaux tertiaires, dans lesquels, parmi les trois radicaux du radical tertiaire, deux radicaux sont identiques. La déshydratation a été produite en passant par les halohydrines; les acides halohydriques en ont été éliminés au moyen de potasse caustique alcoolique et, une fois, au moyen de pyridine.

D'après les faits qui ont été observés et aussi eu égard à un fait observé par MM. A. Haller et Bauer, la déshydratation des alcools primaires à radicaux tertiaires de la structure indiquée et dans les conditions indiquées se produit d'après le schéma suivant :

$$\begin{matrix} R \\ R\text{—}C\text{-}CH^2OH \\ R_1 \end{matrix} \longrightarrow H^2O + \begin{matrix} R \\ \\ R_1 \end{matrix}\!\!>C=CH\text{-}R$$

Ainsi dans ce cas la migration d'un des deux radicaux identiques est la règle, et dans l'hydrocarbure éthylénique qui se produit, les deux radicaux identiques sont placés symétriquement vis-à-vis de la liaison double. Le diméthyl-2.2-butanol se transforme par migration d'un des deux méthyles (1) :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3\text{—}C\text{-}CH^2OH \\ C^2H^5 \end{matrix} \longrightarrow H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>C=CH\text{-}CH^3$$

Le méthyl-2-phényl-2-propanol se transforme par migration d'un des deux méthyles (2) :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3\text{—}C\text{-}CH^2OH \\ C^6H^5 \end{matrix} \longrightarrow H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C=CH\text{-}CH^3$$

Le diphényl-2.2-propanol se transforme par migration d'un des deux phényles (3) :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5\text{—}C\text{-}CH^2OH \\ CH^3 \end{matrix} \longrightarrow H^2O + \begin{matrix} C^6H^5 \\ \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=CH\text{-}C^6H^5$$

(1) Al. Favorsky et N. Sakkara, *Journ. Soc. Chem. Russe*, 1918, t. 50, p. 63.
(2) A. Haller et Bauer, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 1581.
(3) Al. Favorsky et S. Kriloff, *Journ. Soc. Chem. Russe*, 1918, t. 50, p. 77.

Le méthyl-2-éthyl-2-butanol se transforme par migration d'un des deux éthyles (1) :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C\text{-}CH^2OH \longrightarrow H^2O + \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C{=}CH\text{-}C^2H^5$$

La règle constatée prend un intérêt spécial, quand on observe les faits, établis par M. A. Haller et Mme Ramart (2) d'un côté, et par M. J. Blondeau (3) de l'autre.

Ces auteurs ont étudié la déshydratation des alcools analogues, mais dans des conditions différentes, sous l'influence catalytique de la terre d'infusoires, chauffée au rouge naissant. M. A. Haller et Mme Ramart ont trouvé, que dans ces conditions, le méthyl-2-phényl-2-propanol se transforme par migration prédominante du phényle :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big> C\text{-}CH^2OH \longrightarrow H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C{=}CH\text{-}C^6H^5$$

D'après les faits observés par M. J. Blondeau l'éthyl-2-phényl-2-butanol dans les mêmes conditions se transforme aussi par migration du phényle :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big> C\text{-}CH^2OH \longrightarrow H^2O + \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big> C{=}CH\text{-}C^6H^5$$

Ayant encore étudié, dans les mêmes conditions, la déshydratation du méthyl-2-phényl-2-butanol-1 et du phényl-2-benzyl-2-butanol-1 et ayant établi, que dans ces deux cas aussi la transposition se produit par migration du phényle, Blondeau tire la conclusion, que l'aptitude migratrice du phényle est supérieure à celles du méthyle, de l'éthyle et du benzyle.

Prenant en considération les faits établis dans notre laboratoire on peut dire que la conclusion de M. Blondeau est juste, mais non pas en général : elle est juste pour les conditions dans lesquelles la déshydratation a eu lieu : au rouge naissant et sous l'influence catalytique de la terre d'infusoires. Dans nos conditions, en passant par les halohydrines et ayant deux radicaux identiques parmi les trois radicaux du radical tertiaire, nul radical ne possède une aptitude migratrice supérieure à un autre et nous avons toujours la migration d'un des radicaux identiques et on peut être persuadé que l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1, donnant lieu dans les conditions de M. Blondeau à une migration du phényle, donnera lieu dans nos conditions à la migration de l'éthyle. Nous n'essayons pas encore de découvrir la signification dynamique des règles que nous avons établies. Le mécanisme de la transposition dans nos conditions doit

(1) Al. Favorsky et J. Zalessky-Kibardine, voir plus loin.
(2) *C. R.*, 1912, t. **174**, p. 1211.
(3) *Ann. Chim.* (10), 1924, t. **11**, p. 22.

être différent de celui de la transposition dans les conditions de M. Blondeau.

Dans les conditions de M. Blondeau il est très probable d'admettre l'élimination de l'eau d'un atome de carbone et la transposition suivante de la molécule instable du carbure, qui se produit :

$$\left.\begin{array}{l}R\\R\\R\end{array}\right>C\text{-}CH^2OH \rightarrow H^2O + \left.\begin{array}{l}R\\R\\R\end{array}\right>C\text{-}CH = \rightarrow \left.\begin{array}{l}R\\R\end{array}\right>C = CH\text{-}R$$

Dans nos conditions il est le plus probable, et dans le cas du diméthyl-2.2-butanol c'est déjà exactement établi, que dans la transformation des alcools en halohydrines, ces dernières au moment de leur formation se transforment déjà en halohydrines tertiaires par migration du radical :

$$\left.\begin{array}{l}R\\R\\R_1\end{array}\right>C\text{-}CH^2OH \rightarrow \left.\begin{array}{l}R\\R\\R_1\end{array}\right>C\text{-}CH^2X \rightarrow \left.\begin{array}{l}R\\R_1\end{array}\right>CX\text{-}CH^2\text{-}R \rightarrow \left.\begin{array}{l}R\\R_1\end{array}\right>C = CH\text{-}R$$

Mais ni l'un des mécanismes, ni l'autre ne nous donnent rien pour expliquer la migration des radicaux, que nous voyous. En regardant le processus de la transformation moléculaire du point de vue de M. Tiffeneau on pourrait dire que les états de « désorganisation » et de « réorganisation » des molécules, qui ont été transformées, peuvent être différents selon les conditions ; quand la distribution de l'affinité parmi les atomes de carbone change, le degré de la tension des liaisons change aussi, et les liaisons qui se dissocient dans un cas, donnant lieu à la migration d'un radical, deviennent plus stables dans des conditions différentes, ce qui donne lieu à la migration d'un autre radical. C'est ainsi que se produit enfin la forme de carbure éthylénique, qui est la plus stable dans les conditions données.

Synthèse du méthyl-2-éthyl-2-butanol-1.

Comme produit de départ, nous avons employé le méthyléthylcarbinol distillant à 121° sous 755 mm., qui a été préparé par l'action du bromure de magnésium-éthyle sur la méthyléthylcétone, transformé en chlorhydrine par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux à 0°; cette dernière distillait à 85° sous 280 mm. et à 111° sous 761 mm.

Analyse. — 0^{gr},2021 de substance ont donné 0^{gr},2385 AgCl. Calculé pour $C^6H^{13}Cl$: Cl, 29,4 0/0. — Trouvé : Cl, 29,19 0/0.

On a pris 120 gr. de chlorhydrine et on en a préparé un dérivé organomagnésien en refroidissant par l'eau glacée; le magnésium n'est entré en réaction que pour 1/3 de la quantité théorique. Un essai préliminaire a montré que la réaction de synthèse de l'alcool primaire au moyen du paraformaldéhyde solide s'accomplit insuffisamment, c'est pourquoi on a employé le monomère gazeux dans les conditions suivantes : le paraformaldéhyde fut soigneusement

séché sur l'anhydride phosphorique, puis on l'a chauffé dans une cornue et le gaz fut introduit dans le ballon avec le dérivé organomagnésien, refroidit par un mélange de sel et de glace. Pour éviter la polymérisation du formaldéhyde on a d'abord évacué l'air de tout l'apparell au moyen d'azote sec qui fut ensuite introduit lentement par la cornue dans le ballon pendant toute la réaction. Pour éviter le réchauffement du dérivé organomagnésien, entre la cornue et le ballon il fut placé un flacon laveur à éther sec.

Dans ces conditions la réaction entre le formaldéhyde et le dérivé organomagnésien se fait rapidement et jusqu'à la fin. Après la décomposition du magnésium par la glace et l'acide sulfurique dilué, les éthers lavés ont été séchés au moyen de carbonate de potasse fondu, et après l'évaporation de l'éther. le résidu a été distillé et a donné les fractions suivantes :

			gr
Pression : 763 mm.	I.	15°-120°	34
— : 145 — .	II.	51°-106	10
— : 145 — .	III.	108°-115	40
— : 145 — .	IV.	115°-130	2
— : 50 — .	V.	170°.	1
Le reste			1

Toutes les fractions, d'après l'essai de Belstein, sont exemptes d'halogène. On a pu extraire des deux premières fractions, après plusieurs distillations un produit distillant à 60-70°; son analyse a montré que c'était un mélange d'hexane et d'hexylène.

Analyse. — 0gr,2113 de substance ont donné 0gr,6576 CO^2 et 0gr,2878 H^2O. C^6H^{14} calculé : C, 83,62 0/0; H, 16,38 0/0. — C^6H^{12} calculé : C, 85,62 0/0 H, 14,38 0/0. — Trouvé : C, 84,87 0/0; H, 15,24 0/0.

La formation des deux carbures peut s'écrire :

```
        CH3                 CH3
        |                   |
        CH2                 CH2
        |                   |            Cl
   CH3-C-MgCl   ->    CH3-C      +  Mg<
        |                   ||           H
        CH2                 CH
        |                   |
        CH3                 CH3
```

```
    CH3                                          CH3
    |                                            |
    CH2                                          CH2
    |                 Cl                         |
CH3-C-Mg-Cl  +  Mg<          ->    MgCl2  +  CH3-CH
    |                 H                          |
    CH2                                          CH2
    |                                            |
    CH3                                          CH3
```

La fraction III fut séchée par la chaux nettement chauffée, et distillée plusieurs fois, après quoi une liqueur en fut obtenue, ayant

une odeur de camphre et distillant à 111° sous 145 mm. et 155° sous 738 mm.

Analyse. — I. 0gr,1516 de substance ont donné 0gr,4018 CO^2 et 0gr,1865 H^2O. — II. 0gr,1211 de substance ont donné 0gr,3220 CO^2 et 0gr,1498 H^2O. $C^7H^{16}O$ calculé : C, 72,34 0/0; H, 13,88 0/0. — Trouvé I : C, 72,28 0/0; H, 13,77 0/0. — II : C, 72,52 0/0; H, 13,80 0/0.

Poids spécifique : d_4^0 — 0,8407; d_4^{20} — 0,8282. — Réfraction moléculaire : n_D^{20} = 1,425336; trouvé MR : 35,89; calculé (Einsenlohr) : 36,05.

Le phényluréthane fut obtenu en forme d'une liqueur épaisse et visqueuse, qui ne cristallise pas.

L'allophanate cristallisé de l'alcool, fond à 102°.

Analyse. — 0gr,0648 de substance ont donné 7cc,85 d'azote sous 18° et 760 mm. $C^9H^{18}O^3N^2$ calculé : N, 13,86 0/0. — Trouvé : N, 14,08 0/0.

Oxydation de l'alcool. — L'alcool fut oxydé au moyen du mélange chromique, en calculant un atome d'oxygène pour une molécule de l'alcool. L'oxydant fut introduit dans un mélange bouillant d'eau et de 5 gr. d'alcool; les produits d'oxydation furent immédiatement entraînés par la vapeur d'eau. Une couche huileuse fut séparée de l'eau et séchée sur du sulfate de soude fondu. Distillée sous la pression ordinaire elle donna les fractions suivantes :

I. —	85°-90°	2 gouttes
II. —	128°-130°	1 gr.
III. —	130°-135	1 gr.
IV. —	150°-154	1 gr.

La première fraction donne un carbure éthylénique.

Les fractions II et III ont donné un miroir à l'essai de la solution ammoniacale de l'oxyde d'argent; de ces deux fractions un sel d'argent fut obtenu; son analyse a donné :

Analyse. — 0gr,1352 de substance ont donné 0gr,0617 Ag, 0gr,1767 CO^2 et 0gr,0663 H^2O. $C^7H^{13}O^2Ag$ calculé : Ag, 45,59 0/0; C, 35,44 0/0; H, 5,58 0/0; trouvé : Ag, 45,64 0/0; C, 35,64 0/0; H, 5,49 0/0.

Les mêmes fractions ont donné avec la semicarbazide une semicarbazone, qui fond à 174°.

Analyse. — 0gr,0373 de substance ont donné 8cc,15 d'azote sous 21° et 751 mm. $C^8H^{17}ON^3$ calculé : N, 24,49 0/0. — Trouvé : N, 24,75 0/0.

La fraction IV consiste en un mélange d'un aldéhyde et d'alcool de départ. Selon les produits d'oxydation on peut rigoureusement traiter l'alcool obtenu comme un alcool primaire, sa structure peut être écrite d'après la réaction de sa formation :

```
        CH3                    CH3                    CH3
        |                      |                      |
        CH2                    CH2                    CH2
        |                      |       O              |       O
CH3-C-CH2OH   →    CH3-C-C//          →     CH3-C-C//
        |                      |       \H             |       \OH
        CH2                    CH2                    CH2
        |                      |                      |
        CH3                    CH3                    CH3
```

Déshydratation du méthyl-2-éthyl-2-butanol-1.

On a tâché de déshydrater l'alcool en le chauffant avec de l'acide oxalique cristallisé et anhydre et avec de l'acide sulfurique de diverses concentrations, mais sans succès; on obtenait beaucoup de produits de condensation et peu de carbure éthylénique. C'est pourquoi on a résolu de déshydrater l'alcool en passant par l'iodhydrine. 30 gr. d'alcool furent placés dans un tube et furent saturés d'acide iodhydrique à 0° jusqu'à un poids constant. Le tube fut scellé et chauffé à 90° jusqu'à ce que les deux couches, qui se sont formées eurent atteint un volume constant. L'iodhydrine, obtenue en quantité de 43 gr., fut lavée avec de l'eau et avec du carbonate de soude dilué. Elle ne fut pas distillée, on y a immédiatement ajouté un excès d'une solution alcoolique saturée de potasse caustique en chauffant à reflux sous une pression supérieure à la normale obtenue au moyen d'une fermeture de mercure de 20 cm. de hauteur.

Le carbure fut entraîné par la vapeur d'eau, débarrassé de l'alcool avec de l'eau et séché par le chlorure de calcium. Après être distillé il a donné deux fractions :

I. 88°-91°	1gr
II. 92°-95	14
Le reste	1

Après la seconde distillation la deuxième fraction passa entièrement à 93°,8-94°,2 sous 755 mm.

Analyse. — 0gr,2449 de substance ont donné 0gr,7727 CO^2 et 0gr,3142 H^2O. C^7H^{14} calculé : C, 85,62 0/0; H, 14,38 0/0. — Trouvé : C, 86,05 0/0; H, 14,36 0/0.

Oxydation du carbure C^7H^{14}. — Le carbure fut oxydé par une solution 1 0/0 de permanganate de potasse; on a pris 10 gr. de carbure et 21gr,5 d'oxydant, en calculant deux atomes d'oxygène pour une molécule de carbure. L'oxydant fut introduit peu à peu; le mélange fut agité vivement et refroidi par l'eau glacée. Les produits neutres de la réaction furent entraînés par la vapeur d'eau, extraits de la solution aqueuse par le carbonate de potasse et séchés par le sulfate de soude. Après être distillés ils ont donné les fractions suivantes :

I. — 60°-75°	1gr
II. — 75°-80	3
III. — 80°-95	1

De toutes les trois fractions on a obtenu des semicarbazones; dans les trois cas on a obtenu la même semicarbazone, qui fut cristallisée de l'alcool méthylique et fond à 135°. Le mélange de

cette semicarbazone avec la semicarbazone, obtenue de la méthyléthylcétone, fond à la même température.

Analyse. — I. 0gr,1166 de substance ont donné 32cc,7 d'azote à 15° et sous 759 mm. — II. 0gr,0800 de substance ont donné 23cc,2 d'azote à 17° et sous 748 mm. $C^5H^{11}ON^3$ calculé : N, 32,59 0/0. — Trouvé I : N, 32,59 0/0. II. 32,94 0/0.

Des liqueurs-mères de la solution du semicarbazide et de la fraction III il fut obtenu un produit cristallin, qui fond à 229° sans décomposition, la quantité d'azote dans ce produit répond à la semicarbazone de céto-alcool $C^7H^{14}O^2$ de structure probable :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ \quad COH\text{-}CO\text{-}C^2H^5 \\ CH^3 \nearrow \end{matrix}$$

Analyse. — 0gr,0292 de substance ont donné 5cc,8 d'azote à 20° et sous 761 mm. $C^8H^{17}O^2N^3$ calculé : N, 22,45 0/0. — Trouvé : 22,64 0/0.

Les produits acides furent entraînés par la vapeur d'eau après la séparation des oxydes de manganèse et après la décomposition des sels de potasse par l'acide sulfurique dilué. Les acides saturés de carbonate d'argent frais, ont donné 4gr,65 de sels d'argent. Ces sels ont subi une cristallisation fractionnée, qui a donné les résultats suivants :

				0/0
0gr,1962 de sel	ont donnés	0gr,1169	Ag........	59.58
0,2152 —	—	0,1285	—........	59.81
0,1882 —	—	0,1123	—........	59.70
0,2026 —	—	0,1212	—........	59.82
0,4562 —	—	0,2741	—........	60.08
0,9023 —	—	0,5496	—........	60.91
0,8001 —	—	0,4884	—........	61.04
0,2642 —	—	0,1640	—........	62.07
0,2872 —	—	0,1786	—........	62.19
0,1205 —	—	0,0761	—........	63.01

Pour le sel de l'acide propionique C^2H^5COOAg il est calculé 59,62 0/0 Ag ; pour le sel de l'acide acétique CH^3COOAg, 64,63 0/0. Prenant en considération que dans les produits neutres fut obtenu seulement la méthyléthylcétone, et que, dans le mélange des sels d'argent, l'acide propionique l'emporte sur l'acide acétique, il faut admettre le carbure pour le méthyl-3-hexène-3.

Le processus de la déshydratation du méthyl-2-éthyl-2-butanol-1 dans nos conditions peut s'écrire d'après le schéma suivant :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5\text{—}C\text{-}CH^2OH \\ CH^3 \end{matrix} \rightarrow H^2O + \begin{matrix} C^2H^5 \searrow \\ \quad C=CH\text{-}C^2H^5 \\ C^2H^5 \nearrow \end{matrix}$$

elle a lieu par migration d'un des deux éthyles, qui se trouvent au radical tertiaire.

Laboratoire de chimie organique de l'Université de Léningrad.

N° 105. — Sur quelques nouveaux dérivés de l'aldéhyde pentadécylique; par Stanislav LANDA.

(24.7.1925.)

Les aldéhydes supérieurs de la série grasse ont été très peu étudiés. F. Krafft (*D. ch. G.*, 1880, t. **13**, p. 1413) a préparé les aldéhydes laurique, myristique, palmitique et stéarique, en distillant les sels de chaux ou de baryum des acides gras correspondants avec le formiate de chaux ou de baryum.

Il les a caractérisés par les points de fusion, d'ébullition et la composition élémentaire. Plus tard il a préparé encore les oximes.

E. Biaise (*Bull. Soc. Chim.*, 1904 (4), p. 483) a montré qu'on peut préparer les aldéhydes gras supérieurs par la décomposition des α-oxyacides gras et par cette méthode il a préparé l'aldéhyde pentadécylique. Mais il n'a donné que son point d'ébullition.

En même temps, H. R. Le Sueur (*Journ. of the Chem. Soc.*, 1904, p. 827) décrit l'aldéhyde heptadécylique préparé par la même méthode que celle de Biaise et en 1905 (*Journ. of the Chem. Soc.*, p. 1888) les autres aldéhydes gras de C^{13} à C^{18}. leurs oximes, semicarbazones et les cyanhydrines correspondantes.

Les autres dérivés n'ont pas été préparés.

Préparation de l'aldéhyde pentadécylique.

Pour la préparation de l'aldéhyde pentadécylique je me suis servi de l'acide α-oxypalmitique fondant 86-87° et j'ai travaillé d'après la méthode de Biaise (l. c.).

La réaction peut être représentée par les équations suivantes :

$$2R\text{-}CH\text{-}(OH)\text{-}COOH \rightarrow \begin{array}{c} R\text{-}CH-CO \\ | \quad\quad | \\ O \quad\quad O \\ | \quad\quad | \\ CO-CH\text{-}R \end{array} + H^2O \rightarrow 2R\text{-}COH + 2CO$$

H. R. Le Sueur suppose que la décomposition en aldéhyde se fait directement sans l'intermédiaire du lactide :

$$R\text{-}CH\text{-}(OH)\text{-}COOH = CO + iH^2O + R\text{-}COH$$

J'ai chauffé lentement au bain-sable dans un petit rectificateur l'acide α-oxypalmitique sous un vide de 20-25 mm. Hg. Lorsque la température, mesurée à l'aide d'un thermomètre plongeant dans l'acide fondu, a atteint environ 170°, la formation d'eau a cessé et à 260° environ les premières gouttes de l'aldéhyde ont commencé à distiller.

Si l'aldéhyde pendadécylique se formait directement, sans formation du lactide il devrait se produire de l'eau pendant toute l'opération. Puisqu'il n'en est pas ainsi, l'aldéhyde ne se forme pas directement.

L'aldéhyde obtenu fut purifié par distillation fractionnée. Pour la préparation des nouveaux dérivés je me suis servi toujours de l'aldéhyde fraîchement distillé (puisque cet aldéhyde, comme tous les autres aldéhydes supérieurs se polymérise, mais par la distillation dans le vide se dépolymérise) et de la fraction qui bouillait entre 172-176° sous 15 mm. Hg et fondait à 24-25°.

Thiosemicarbazone : $NH^2.CS.NH.N{=}CH(CH^2)^{13}CH^3$. — On obtient la thiosemicarbazone de l'aldéhyde pentadécylique en ajoutant la solution aqueuse de la thiosemicarbazide à la solution alcoolique du pentadécanal.

Du liquide clair se sépare après quelques secondes un précipité blanc, qui cristallise facilement de l'éther et fond à — 95-96°5.

Elle est insoluble dans l'eau, l'éther de pétrole à froid peu soluble dans l'alcool, l'acétate d'éthyle, le benzène et l'acétone.

Analyse. — 0gr,2000 de substance ont donné 25cc,4 N² à 18°,5 sous 730 mm., Hg : 14,28 0/0 N². — Calculé pour $C^{16}H^{33}N^3S$: 14,04 0/0 N².

Semioxamazone : $NH^2.CO.CONH.N{=}CH(CH^2)^{13}.CH^3$. — La solution de la semioxamazide dans l'eau chaude, produit avec l'aldéhyde pentadécylique, un précipité caséeux, qui est difficile à purifier. Nous l'avons purifié par l'eau bouillante et l'alcool. Elle est insoluble dans tous les solvants organiques à part la pyridine et l'acide acétique chaud.

Analyse. — 0gr,2036 de substance ont donné 23cc,9 N² sous 749 mm. Hg à 15°,4 : 13,49 0/0 N². — Calculé pour $C^{17}H^{33}.N^3O^2$: 13,50 0/0 N².

Phénylhydrazone. — C'est un corps blanc qui s'oxyde très vite à l'air.

Parabromphénylhydrazone : $Br.C^6H^4.NH.N{=}CH(CH^2)^{13}.CH^3$. — Cristallise en petits cristaux blancs et fond à 40-50°. Elle n'est pas stable et nous l'avons préparée en travaillant dans une atmosphère de gaz carbonique.

Analyse. — 0gr,3106 de substance ont donné 19cc,7 N² sous 743 mm., Hg à 16° : 7,20 0/0 N². — Calculé pour $C^{21}H^{35}N^2Br$; 7,09 0/0 N².

Méthylphénylhydrazone : $C^6H^5CH^3N.N{=}CH(CH^2)^{13}CH^3$. — Corps blanc qui fond à 35°. Très facile à préparer et très stable. Cristallise bien dans les solvants organiques courants (benzène, chloroforme acétate d'éthyle, acétone, éther de pétrole, acide acétique).

Analyse, — 0gr,2137 de substance ont donné 16cc,5 N² sous 738,6 mm. Hg à 14°. — Trouvé : 8,73 0/0 N². — Calculé pour $C^{22}H^{38}N^2$: 8,51 0/0 N².

Benzylphénylhydrazone : $C^6H^5CH^2C^6H^5.N.N{=}CH(CH^2)^{13}.CH^3$. — Se fait aussi très facilement comme la méthylphénylhydrazone. Elle fond à 51°,5 et cristallise bien dans l'alcool, l'acétate d'éthyle et l'acide acétique.

Analyse. — 0gr,2038 de substance ont donné 13cc,1 N² sous 741°,5 mm. Hg à 18°. — Trouvé : 7,20 0/0 N². — Calculé pour $C^{28}H^{42}N^2$: 6,90 0/0 N².

Paranitrophénylhydrazone : $NO^2.C^6H^4NHN{=}CH.(CH^2)^{13}.CH^3$. — On chauffe au bain-marie le pentadécanal avec la solution alcoo-

lique de para-nitrophénylhydrazine; en refroidissant l'hydrazone se sépare en fines écailles jaunes. Elle fond à 94-95° et se dissout très facilement à chaud dans l'alcool, l'acétone, le benzène, l'acide acétique, le tétrachlorure d'éthyle et l'acétate d'éthyle.

Analyse. — 0gr,2021 de substance ont donné 21cc,7 N^2 sous 744mm,5, Hg à 19°. — Trouvé : 12,07 0/0 N^2. — Calculé pour $C^{21}H^{35}N^3O^2$: 11,63 0/0 N^2.

Dinitro-2.4-phénylhydrazone-1 : $C^6H^3(NO^2)^2.NH.N{=}CH(CH^2)^{13}.CH^3$. — A été préparé de la même manière que la paranitrophénylhydrazone. Elle est très volumineuse et ressemble à l'ouate et fond à 107°,5. Elle est facilement soluble dans le benzène, l'acétate d'éthyle, le chloroforme. Dans l'éther, l'acétone, l'acide acétique, et le tétrachlorure de carbone se dissout à froid assez difficilement.

Analyse. — 0gr,1504 de substance ont donné 18cc,9 N^2 à 19° sous 723 mm., Hg : 13,97 0/0 N^2. — Calculé pour $C^{21}H^{34}N^4O^4$: 13,79 0/0 N^2.

Pentadécylidènebenzoylhydrazine : $C^6H^5CO.NH.N{=}CH(CH^2)^{13}.CH^3$. — Se fait déjà à froid si l'on mélange les solutions alcooliques du pentadécanal et de la benzhydrazide. Après quelques secondes apparaissent des écailles incolores, dont le nombre augmente, jusqu'à ce que le contenu du récipient se solidifie.

Après une seule cristallisation le point de fusion se fixe à 87°. Elle est soluble à chaud dans tous les solvants organiques courants.

Analyse. — 0gr,2210 de substance ont donné 16cc,6 N^2 sous 726 mm., Hg à 22° : 8,30 0/0 N^2. — Calculé pour $C^{22}H^{36}N^2O$: 8,14 0/0 N^2.

Pentadécylidène-méta-nitrobenzoylhydrazine : $NO^2C^6H^4.CO.NH.N{=}CH(CH^2)^{13}.CH^3$. — A cause de la faible solubilité de la *m*-nitrobenzhydrazide il faut travailler à chaud. Autrement elle se fait de la même manière que le dérivé précédent. Elle forme des écailles incolores, fondant à 102°, qui se dissolvent difficilement dans l'éther mais facilement à chaud dans tous les autres solvants organiques.

Analyse. — 0gr,2486 de substance ont donné 21cc,3 N^2 à 19° sous 722mm,7, Hg. — Trouvé : 9,52 0/0 N^2. — Calculé pour $C^{22}H^{35}N^3O^3$: 9,26 0/0 N^2.

Méthylphényltétradécyl-thiopyrazolinethiole :

```
                 C6H5-N——N
                      |    ||
CH3(CH2)13-H-C    C-S-CH3
                      \  /
                       S
```

L'éther méthylique de l'acide phénylthiocarbazinique réagit avec les aldéhydes d'après la formule suivante :

```
C6H5-NH-N=C-S-CH3
            |
            SH
```

et en même temps la chaine se ferme.

Je fis réagir l'aldéhyde pentadécylique avec l'éther méthylique de l'acide phénythiocarbazinique en solution alcoolique.

En refroidissant, il se sépara des flocons blancs qui, malgré les cristallisations multiples dans les différents solvants, ont conservé leur apparence originelle (flocons) mais n'ont point changé le point de fusion 70-71°.

Analyse. — $0^{gr},2013$ de substance ont donné $12^{cc},6$ N^2 à $19°,6$ et sous 724 mm. Hg : 6,96 0/0 N^2. — Calculé pour $C^{23}H^{38}N^2S^2$: 6,89 0/0 N^2.

Laboratoire de chimie organique de l'Université de Nancy.

N° 106. — Action de l'acétylpyruvate d'éthyle sur les hydrates diazoïques; par MM. FAVREL et C. H. R. Z. JEAN.

(6.8.1925.)

On sait que toutes les fois qu'un corps renferme le groupement CH^2 relié à deux radicaux électronégatifs, il possède, de ce fait, les propriétés d'un pseudo-acide et devient susceptible de fournir des réactions multiples quand on le met en présence : des iodures alcooliques, des chlorures d'acides, des halogènes, des aldéhydes, des diazoïques, etc., etc.

L'acétylpyruvate d'éthyle ou acétone-oxalate d'éthyle, découvert par Claisen (1), qui rentre dans cette classe de corps, a déjà été soumis à quelques réactions qui ont fourni des résultats intéressants et conformes à ceux prévus par la théorie.

Toutefois, il semble que la difficulté d'obtenir ce corps à l'état de pureté et en quantité notable n'a pas permis aux différents auteurs qui ont abordé cette étude de donner à ces recherches toute l'ampleur nécessaire.

Du reste, comme l'acétone-oxalate d'éthyle possède, en raison même de la constitution qui lui est attribuée, trois groupements électronégatifs et non deux comme les corps précités, on peut penser que, si les propriétés de son groupement CH^2 ne sont pas modifiées profondément, elles peuvent tout au moins, de ce fait, être exaltées. C'est dans le but d'élucider ce point de vue que nous avons étudié l'action des diazoïques sur l'acétylpyruvate d'éthyle auquel nous avons substitué, pour plus de commodité, la quantité équivalente de son dérivé sodé qui est plus facile à obtenir et d'une meilleure conservation.

$9^{gr},3$ d'aniline dissous dans 100 cc. d'acide chlorhydrique renfermant 3/10 de molécule de ce corps, refroidis à zéro par de la glace sont additionnés peu à peu et en maintenant toujours à zéro, de la quantité strictement équivalente de nitrite de soude normal ; ce qu'il est facile de reconnaître en essayant de temps en temps l'action du liquide sur l'empois d'amidon ioduré.

A la solution claire ainsi obtenue, nous avons alors ajouté un dixième de molécule d'acétylpyruvate d'éthyle sodé, puis ensuite un excès d'acétate de soude dissous dans l'eau.

(1) CLAISEN et STYLES, *D. ch. G.*, t. 20, p. 2188 et t. 21, p. 1141.

Il s'est produit immédiatement un précipité jaune clair très abondant, mais nous avons néanmoins abandonné le mélange du précipidé et du liquide à lui-même pendant 24 heures à la température de zéro, pour permettre à la réaction de s'achever. Au bout de ce temps, le précipité a été séparé par filtration, lavé, séché et dissous ensuite dans l'alcool chaud. Par refroidissement de la solution alcoolique, nous avons obtenu des cristaux aiguillés jaunes qui fondent à la température de 111-112° et ont la composition centésimale d'un corps ayant pour formule $C^{13}N^{2}O^{4}H^{14}$ comme le montrent les analyses suivantes :

Analyses. — I. 0gr,3355 ont donné $H^{2}O$, 0,1636 ; CO^{2}, 0,7319. — II. 0gr,3164 ont donné $H^{2}O$, 0,1548 ; CO^{2}, 0,6853. — III. 0gr,3176 ont donné N^{2} humide 30cc,8 ; $t = 18°$; $H_{18} = 743$. — IV. 0gr,3355 ont donné N^{2} humide 33cc,2 ; $t = 17°$; $H_{18} = 739$. — Trouvé : C 0/0, 59,49, 59,33 ; H 0/0, 5,41, 5,43 ; N 0/0, 10,84, 10,50. — Calculé pour $C^{13}N^{2}O^{4}N^{14}$; C 0/0, 59,54 ; H 0/0, 5,34 N 0/0, 10,68.

Le corps ainsi obtenu peut être considéré comme constitué soit : par la phénylhydrazone-3 de l'acétylpyruvate d'éthyle, soit comme le benzène azo-3 de l'acétylpyruvate d'éthyle. Si on adopte, pour le corps obtenu, cette dernière dénomination, il prendrait naissance d'après l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} CH^{3} \\ | \\ CO \\ | \\ CH^{2} \\ | \\ CO \\ | \\ CO^{2}C^{2}H^{5} \end{array} \quad + OH\text{-}N{=}NC^{6}H^{5} = H^{2}O + \begin{array}{l} CH^{3} \\ | \\ CO \\ | \\ H\text{-}C\text{-}N{=}NC^{6}H^{5} \\ | \\ CO \\ | \\ CO^{2}C^{2}H^{5} \end{array}$$

Si, au contraire, on considère le corps comme une hydrazone, il faut admettre qu'au moment de la réaction il y a eu transposition moléculaire du corps à forme azoïque dont le schéma figure dans l'équation précédente et que l'hydrazone a pour schéma :

$$C^{6}H^{5}NH\text{-}N \; \begin{array}{l} CO\text{-}CH^{3} \\ | \\ C \\ | \\ CO\text{-}CO^{2}H^{5} \end{array}$$

Bien que des essais complémentaires nouveaux soient nécessaires pour assigner au corps de formule $C^{13}Az^{2}O^{4}H^{14}$ l'un ou l'autre de ces schémas, nous adopterons le schéma hydrazonique provisoirement.

Nous remarquons, en effet, que ce corps a pris naissance en solution acétique tandis que les corps azoïques se forment en solution alcaline ce qui semble exclure pour le composé en question cette constitution.

Nous avons même remarqué, à ce propos, que si l'acétylpyru-

vate d'éthyle réagit sur l'hydrate de diazobenzène en solution acétique, il réagit également avec une grande facilité sur le diazobenzène en solution fortement chlorhydrique et en présence d'un excès de ce dernier, même très fort.

La seule différence est que dans ce dernier cas le rendement atteint 78 0/0 alors qu'en solution acétique il atteint 96 0/0.

Enfin, il faut noter que la phénylhydrazone-3 de l'acétylpyruvate d'éthyle se dissout dans les solutions alcalines de potasse ou de soude et que le passage d'un courant de gaz carbonique dans ces solutions provoque la formation d'un précipité de couleur jaune verdâtre qu'il n'a pas été possible jusqu'ici de purifier complètement et que dès lors l'existence dans ce précipité d'un stéréoisomère du corps fondant à 111-112° reste douteuse.

Ortholuylhydrazone-3 de l'acétylpyruvate d'éthyle.

$$\underset{(1)}{CH^3}-\underset{(2)}{C^6H^4}-NH-N=C\begin{cases} CO-CN^3 \\ CO-CO^2C^2H^5 \end{cases}$$

Ce corps a été obtenu comme le précédent en substituant simplement dans cette préparation aux 9gr,3 d'aniline, la quantité équivalente d'ortholuidine, soit 10gr,7.

Le rendement en produit brut s'élève dans ce cas à 78 0/0. Après cristallisation dans l'alcool chaud, on obtient des cristaux ayant la forme de fines aiguilles de couleur jaune citron qui fondent à 67-68°. Comme la phénylhydrazone de l'acétylpyruvate d'éthyle, ce corps est soluble dans les alcalis.

Analyses. — I. 0gr,8273 ont donné H^2O, 0,1748; CO^2, 0,7263. — II. 0gr,3394 ont donné H^2O, 0,1738; CO^2, 0,7565. — III. 0gr,3140 ont donné N^2 humide 28 cc.; $t = 18°$; $H_{18,5} = 746$. — IV. 0gr,3393 ont donné N^2 humide 30cc,5; $t = 18°,5$; H = 745. — Trouvé C 0/0, 60,51, 60,78; H 0/0, 5,79, 5,68; N 0/0, 10,01, 10,04. — Calculé pour $C^{14}N^2O^4H^{16}$, C 0/0, 60,86; H 0/0, 5,90; N 0/0, 10,14.

Paratoluylhydrazone-3 de l'acétylpyruvate d'éthyle.

$$\underset{(1)}{CH^3}-\underset{(4)}{C^6H^4}-NH-N=C\begin{cases} CO-CH^3 \\ CO-CO^2C^2H^5 \end{cases}$$

Ce corps a été obtenu comme le précédent mais avec un rendement très élevé qui atteint : 98 0/0.

A l'état de pureté, le corps se présente sous forme de cristaux grenus, de même couleur que le dérivé ortho, qui fondent à la température de 113-114°.

Analyses. — I. 0gr,3227 ont donné H^2O, 0,1640; CO^2, 0,7187. — II. 0gr,3421 ont donné N humide 32cc,2; $t = 23$; $H_{21} = 739,4$. — III. 0gr,3105 ont donné N humide 28cc,2; $t = 19°$; $H_{19} = 746$. — Trouvé : C 0/0, 60,73; H 0/0, 5,64; N 0/0, 10,21, 10,14. — Calculé pour $C^{14}N^2O^4H^{16}$; C 0/0, 60,86, H 0/0, 5,90; N 0/0, 10,14.

Orthonitrophénylènehydrazone-3 de l'acétylpyruvate d'éthyle.

$$\underset{(1)}{NO^2}-\underset{(2)}{C^6H^4}-NH-N=C\begin{matrix} \diagup CO-CH^3 \\ \diagdown CO-CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

Ce corps a été obtenu en diazotant l'orthonitraniline et ajoutant à l'hydrate diazoïque en solution acétique la quantité chimiquement équivalente d'acétylpyruvate d'éthyle sodé.

Rendement en produit brut 73 0/0.

Cristallisé dans l'alcool, ce corps se présente sous forme de lamelles jaunes qui fondent à 144-145°.

Analyses. — 0gr,3068 ont donné H^2O, 0,1180; CO^2, 0,5742. — II. 0gr,2297 ont donné N humide 28cc,2; $t=20°$; $H_{21}=745$. — Trouvé : C 0/0 51,03; H 0/0, 4,27; N 0/0, 13,60. — Calculé pour $C^{13}N^3O^5H^{13}$; C 0/0, 50,81; H 0/0, 4,23; N 0/0, 13,68.

Métanitrophénylènehydrazone-3 de l'acétylpyruvate d'éthyle.

Rendement en produit brut 90 0/0.

Après 2 cristallisations dans l'alcool. le corps se présente en cristaux extrêmement fins qui fondent à 106-107°.

Paranitrophénylènehydrazone-3 de l'acétylpyruvate d'éthyle.

Cristaux de couleur jaune plus foncée que les deux isomères ortho et méta fondant à 137-138°. Rendement 76 0/0.

Nous avons essayé l'action de l'acétylpyruvate d'éthyle sur les diaïques de l'aniline métachlorée et métabromée et nous avons obtenu sans aucune difficulté les hydrazones correspondantes.

Métachlorophénylènehydrazone-3 de l'acétylpyruvate d'éthyle.

A été obtenue avec un rendement de 99,5, aiguilles jaunes très légères qui fondent à 91-92°. La métabromophénylènehydrazone-3 de l'acétylpyruvate d'éthyle $Br-C^6H^4A^2H-A^2=C<\begin{matrix} CO-CH^3. \\ CO-CO^2C^2H^5 \end{matrix}$ a été obtenue avec un rendement de 99 0/0 et se présence sous forme de cristaux ressemblant à ceux du corps précédent qui fondent à 99-101°. En résumé : 1° la réaction de l'acétylpyruvate d'éthyle sur les hydrates diazoïques est générale et donne naissance à des corps qui peuvent provisoirement être considérés comme les hydrazones-3 de l'acétylpyruvate d'éthyle.

2° Cette réaction s accomplit presque aussi bien en solution fortement chlorhydrique qu'en solution acétique et semble déjà indiquer que ces corps sont bien des hydrazones.

3° Tous les corps décrits précédemment étant solubles dans les alcalis, on peut espérer qu'il sera possible de les obtenir sous deux formes stéréoisomères de stabilité inégale.

N° 107. — Note sur les acides mucique et allomucique ; par R. HAC et B. HODINA.

(18.8.1925.)

Le mémoire publié par M. E. Khotinsky et Mlle T. Epifanowa (1) sous le titre « Quelques observations sur l'acide mucique » nous oblige à signaler ici quelques faits constatés par nous il y a assez longtemps. Si nous ne les avons pas publiés plus tôt, c'est que nous considérions notre étude comme incomplète. La note que nous présentons maintenant n'a donc qu'un caractère préliminaire.

Nous avons été amenés à l'étude des acides mucique et allomucique par le désir de trouver de nouveaux corps renforçant les caractères acides de l'acide borique. Dans les travaux du chimiste hollandais J. Böeseken et de ses élèves, où l'on établit la relation existant entre l'accroissement de l'activité chimique de cet acide et la présence de divers saccharides, alcools plurivalents et acides-alcools, on trouve une règle d'après laquelle tout acide α-hydroxyle doit augmenter l'activité de l'acide borique d'une façon considérable. Dans le cas des acides polyalcools, la configuration des autres hydroxyles intervient également.

Aucune mention n'est faite dans le mémoire global de M. Böeseken (2) de la manière dont se comporteraient les acides mucique et allomucique. Leur configuration nous ayant paru particulièrement favorable à la formation de complexes avec l'acide borique, nous les avons soumis à l'étude.

L'acide mucique étant très peu soluble, nous avons raisonné comme suit : Lorsqu'une solution de borax est additionnée de mannite, de glycérine, de fructose et d'autres substances, la réaction alcaline disparait et la liqueur, titrée à la phénolphtaléine, consomme 2 équivalents d'une base. Si donc on ajoutait à ladite solution de borax le sel normal d'un diacide-polyalcool approprié, il devrait se produire le même phénomène.

Nous avons pu constater que le sel de Seignette ne détruit pas la réaction alcaline du borax; par contre, ce changement a immédiatement lieu après addition d'un sel normal d'acide saccharique. Quand ce sel est en concentration suffisante, 2 équivalents de base sont assez exactement dépensés pour rétablir la coloration rose de phtaléine.

Nous nous attendions à voir apparaître le même phénomène avec le mucate normal de sodium, mais nous avons été surpris de constater qu'il ne se produit, dans ce cas, aucun changement d'alcalinité. Bien que toutes les conditions nécessaires à la formation d'un complexe borique d'acidité considérable paraissent être satisfaites, il n'en est pas ainsi.

Ce fait nous a conduit à faire des essais analogues avec le sel sodique de l'acide allomucique. En admettant, avec E. Fischer, que cet acide se forme par épimérisation bilatérale de l'acide

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 548.
(2) *Recueil Tr. chim. des Pays Bas*, 1921, t. 40, p. 553.

mucique, on serait en droit de supposer qu'il se comporterait, sous forme de sel normal, autrement que le mucate de sodium. Toutefois, nous avons constaté qu'il n'y a pas de différence, au moins pas au point de vue qualitatif.

Or, si l'on compare les configurations des acides :

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c}
CO_2H \\
| \\
H-C-OH \\
| \\
OH-C-H \\
| \\
H-C-OH \\
| \\
H-C-OH \\
| \\
CO_2H
\end{array}
&
\begin{array}{c}
CO_2H \\
| \\
H-C-OH \\
| \\
OH-C-H \\
| \\
OH-C-H \\
| \\
H-C-OH \\
| \\
CO_2H
\end{array}
&
\begin{array}{c}
CO_2H \\
| \\
OH-C-H \\
| \\
OH-C-H \\
| \\
OH-C-H \\
| \\
OH-C-H \\
| \\
CO_2H
\end{array}
\\
\text{Saccharique.} & \text{Mucique.} & \text{Allomucique.}
\end{array}
$$

on ne conçoit pas pourquoi le mucate et l'allomucate de sodium devraient exercer la même influence sur le titrage des solutions de borax.

On doit admettre soit que la configuration de l'acide allomucique n'est pas telle qu'on la suppose, soit que la configuration aux atomes de carbone asymétriques voisins du carboxyle n'est pas seule à intervenir dans l'acidité du complexe borique formé. Il est également possible de supposer que les groupes OH des carboxyles occupent des positions différentes dans l'acide saccharique d'une part et dans les acides mucique et allomucique de l'autre, comme dans le cas des sucres-alcools (mannite, etc.) (1). Ainsi, à l'acide saccharique pourrait correspondre, par exemple, la position *cis*, aux deux autres acides la position *trans* des hydroxyles :

$$
\begin{array}{cc}
\begin{array}{c}
O \\
\| \\
C-OH \\
| \\
H-C-OH \\
|
\end{array}
&
\begin{array}{c}
O \\
\| \\
OH-C \\
| \\
H-C-OH \\
|
\end{array}
\end{array}
$$

A cette occasion, nous signalerons une autre observation nouvelle, faite lors de la préparation de l'acide allomucique d'après E. Fischer (2), c'est-à-dire par chauffage d'acide mucique en présence d'eau et de pyridine, en autoclave à 140° et sous une pression de 4 atmosphères. Craignant que l'emploi d'un autoclave en cuivre ne souille le produit, nous y avons introduit le mélange réactionnel placé dans une éprouvette en argent munie d'un couvercle de même métal. Nous avons pu constater qu'en opérant dans ces conditions, l'acide mucique ne se transposait pas en acide allomucique, bien que toutes les conditions, indiquées par E. Fischer, fussent rigoureusement remplies.

(1) E. Frankland Armstrong, « The simple carbohydrates and the glucosides », 5e édit., p. 111.

(2) E. Fischer, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 2137.

La seule différence, entre notre mode opératoire et celui de E. Fischer, consistait dans l'emploi d'un vase réactionnel en argent au lieu d'un vase de cuivre.

Concluant que la présence du cuivre est nécessaire pour la réussite, nous ajoutions, lors des essais ultérieurs, un fil de cuivre ou un peu d'oxyde cuivrique au liquide réactionnel.

Nous avons eu la satisfaction de constater que, dans ce cas, la transposition de l'acide mucique en acide allomucique se faisait en accord complet avec les indications d'E. Fischer, c'est-à-dire avec un rendement de 15 0/0 environ.

La transposition est donc liée à la présence de cuivre ou de composés de cuivre. Tous les métaux ne paraissent pas agir de même, car en présence de nickel divisé le rendement n'atteignait que 8 0/0.

Les propriétés de l'acide allomucique, préparé dans nos essais, sont identiques à celles décrites par E. Fischer.

Point de fusion 171°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0 34.30, H 0/0 5.16. — Calculé pour $C^6H^{10}O^8$: C 0/0 34.27, H 0/0 4.80.

Pour le dosage par neutralisation, nous avons dissous l'acide dans un mélange d'eau et de pyridine, ce qui permet de titrer (à la phtaléine) déjà à la température ordinaire où les résultats ne sont pas gênés par la formation de lactones.

Ce titrage nous a donné, avec un produit fraîchement préparé, une teneur de 99.85 0/0 d'acide, tandis qu'un produit conservé pendant 1 an ne titrait, dans ces conditions, que 99.05 0/0, quoique son analyse élémentaire ait correspondu à la composition normale de $C^6H^{10}O^8$.

Des chiffres analogues ont été trouvés lors du titrage de l'acide mucique dissous dans le mélange d'eau et de pyridine.

Le produit fraîchement préparé titrait 99.83 0/0; un produit de préparation ancienne un peu moins (99.55 0/0).

L'analyse élémentaire de ce dernier ne révélait aucun écart de la composition normale de $C^6H^{10}O^8$.

Analyse. — Trouvé : C 0/0 34.31, H 0/0 5.11. — Calculé : C 0/0 34.27, H 0/0 4.80.

Il y a donc accord avec les résultats donnés par M. Khotinsky et Mme Epifanowa, en ce sens que le titre est généralement plus faible que celui prévu par Degener pour le titrage des acides-alcools. D'après nos expériences, le titrage de ces acides mérite une étude plus approfondie.

En ce qui concerne les divergences de propriétés qui existent entre l'acide mucique fraîchement préparé et l'acide mucique de préparation ancienne, nous signalons, outre les faits observés par M. K. et Mme E., la variabilité connue du point de fusion de l'acide mucique.

Ce point de fusion varie entre 208° et 225°. L'acide fraîchement préparé fond ordinairement à 208°, même alors qu'il a été desséché pendant plusieurs heures à 100°. Une conservation prolongée à la température ordinaire fait monter le point de fusion d'un tel pro-

duit à 213° jusqu'à 217°. Chauffé à 130°, il fondait même à 225°, mais ne gardait pas ce point de fusion élevé.

Nous n'avons pas réussi à trouver la cause de ces singuliers phénomènes.

Avec l'acide allomucique, nous n'avons rien observé de pareil.

(Prague, Haute Ecole Polytechnique tchèque, Tchécoslovaquie.)

N° 108. — Isomérisation de l'alcool α.γ-diphénylallylique $C^6H^5CH=CH.CHOH.C^6H^5$ en benzylacétophénone $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.C^6H^5$ (1); par M. Hiroshi NOMURA.

(8.8.1925.)

Tout récemment, MM. Delaby et Dumoulin (2) ont montré que les vinylalcoylcarbinols se transforment en éthylalcoylcétones en présence de catalyseurs tels que le cuivre ou le nickel. Au cours de mes recherches sur l'alcool α.γ-diphénylallylique, j'ai observé l'isomérisation de cet alcool $C^6H^5CH=CH.CHOH.C^6H^5$ en benzylacétophénone $C^6H^5CH^2CH^2COC^6H^5$, semblable à celle qui a été découverte par ces deux savants.

Kohler (3) a constaté la formation de l'alcool α.γ-diphénylallylique dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'aldéhyde cinnamique, en oxydant le produit de la réaction par le permanganate de potassium, mais il n'a pu l'isoler. J'ai préparé l'alcool à l'état de pureté, en employant un excès de bromure phénylmagnésium. En traitant cet alcool par le sodium et l'alcool éthylique dans le but de le réduire, et en hydrolysant son éther acétique par la potasse alcoolique, j'ai obtenu un corps dont le premier est isomère. J'ai pensé que, dans ces deux cas, l'alcali pourrait exercer l'action isomérisante. J'ai, en effet, constaté que l'alcool α.γ-diphénylallylique, chauffé avec une solution alcoolique de potasse, s'isomérisait en benzylacétophénone avec un rendement presque théorique.

Partie expérimentale.

Alcool α.γ-diphénylallylique $C^6H^5CH=CH.CHOH.C^6H^5$.

Dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium préparée avec 47 gr. de bromobenzène et 6 gr. de magnésium, on ajoute, par petites parties, 25 gr. d'aldéhyde cinnamique dissous dans quatre fois son volume d'éther anhydre, en agitant vigoureusement. Après avoir laissé reposer une nuit, on décompose par la glace et SO^4H^2 dilué. La solution éthérée est lavée à l'eau et

(1) Ce travail a été exécuté en partie dans le laboratoire de M. le professeur Koichi Matsubara, de l'Université de Tokyo, et en partie dans le laboratoire de M. le professeur Riko Majima, de l'Université de Tohoku, Sendai, et, il y a dix ans, j'ai publié son résultat dans le journal japonais, *Tokyo Kwagaku Kwai Shi*, 1916, t. 37, p. 1. J'exprime ici toute ma reconnaissance à ces professeurs.

(2) *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1277.

(3) *Amer. Chem. Journ.*, 1904, t. 31, p. 660.

au bisulfite de sodium pour éliminer l'aldéhyde qui n'aurait pas réagi. On la lave ensuite au bicarbonate de sodium et de nouveau à l'eau jusqu'à ce qu'elle soit neutre. On sèche sur le sulfate de sodium anhydre et on chasse l'éther. Le résidu, qui se solidifie par refroidissement dans la glace, est séché sur une plaque poreuse et cristallisé dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole. Rendement du produit brut : 21 gr. Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 56°,5-57°.

Analyse. — Subst., 0gr,1456; CO^2, 0gr,4579; H^2O, 0gr,0904. Subst., 0gr,1456; CO^2, 0gr,4578; H^2O, 0gr,0911. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O$: C 0/0, 85,67; H 0/0, 6,71. — Trouvé : C 0/0, 85,77 et 85,75; H 0/0, 6,95 et 7,00.

L'alcool α.γ-diphénylallylique est très soluble dans les dissolvants organiques communs, mais peu soluble dans l'éther de pétrole, et insoluble dans l'eau. Il décolore la solution chloroformique de brome et, aussi, la solution de permanganate de potassium.

J'ai préparé son éther acétique $C^6H^5CH{=}CHCH(O.COCH^3)C^6H^5$ en chauffant pendant 7 heures, à 135-145°, un mélange de 7 gr. de l'alcool et de 6gr,4 d'anhydride acétique. Il bout à 211° sous 9 mm. C'est un liquide visqueux.

Analyse. — Subst., 0gr,1321 ; CO^2, 0gr,3928 ; H^2O, 0gr,0800. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^2$: C 0/0, 80,92; H 0/0, 6,39. — Trouvé : C 0/0, 81,10; H 0/0, 6,77.

Action du sodium et de l'alcool éthylique sur l'alcool α.γ-diphénylallylique.

On dissout 10 gr. d'alcool α.γ-diphénylallylique dans 70 cc. d'alcool éthylique et on y ajoute 2gr,2 de sodium par petites portions. Quand tout le sodium a été introduit, on chauffe pendant une heure à ébullition, on évapore la majeure partie de l'alcool éthylique et on extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau à plusieurs reprises, et séchée sur CO^3K^2. Après évaporation de l'éther, le résidu est cristallisé dans l'éther de pétrole. Les cristaux ainsi obtenus sont incolores et fondent à 72°.

Analyse. — Subst., 0gr,1895; CO^2, 0gr,5965; H^2O, 0gr,1143. Subst., 0gr,1248; CO^2, 0gr,3920; H^2O, 0gr,0729. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O$: C 0/0, 85,67; H 0/0, 6,71. — Trouvé : C 0/0, 85,85 et 85,67; H 0/0, 6,75 et 6,54.

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique en solution benzénique : subst., 0gr,2222; benzène, 16gr,98; abaissement de température, 0°,340; M, 192. — Calculé : M, 210.

Quand on traite l'acetate de α.γ-diphénylallyle par la potasse alcoolique, on obtient un corps incolore fondant à 72° ; et un mélange de ces deux corps n'accuse pas d'abaissement de point de fusion, ce qui indique l'identité de ces deux corps.

Isomérisation de l'alcool α.γ-diphénylallylique en benzylacétophénone.

2 gr. de l'alcool α.γ-diphénylallylique sont chauffés pendant une heure et demie au bain-marie avec 20 gr. de potasse alcoolique à

20 0/0. Après avoir évaporé la majeure partie de l'alcool éthylique, on épuise à l'éther, et la solution éthérée est lavée à l'eau jusqu'à ce qu'elle soit neutre et séchée sur SO^4Na^2. Après l'évaporation de l'éther, on obtient 1^gr,9 de cristaux. Ils fondent à 72° après plusieurs recristallisations dans l'alcool absolu.

Analyse. — Subst., 0^gr,1277; CO^2, 0^gr,4027; H^2O, 0797. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O$: C 0/0, 85,67, H 0/0, 6,71. — Trouvé : C 0/0, 86,00; H 0/0, 6,98.

Ce composé a déjà été obtenu par Schueidewind (1) à partir de la benzylidène-acétophénone et par M. le professeur Perkin et son collaborateur (2) à partir du benzylbenzoylacétate d'éthyle. Pour compléter l'identification du produit de la réaction avec la benzylacétophénone, je l'ai transformé en oxime fusible à 84°,5-85°, alors que les savants cités indiquent 87° ou 82° pour le point de fusion.

Analyse de l'oxime. — Subst., 0^gr,2124; azote, 11^cc,1 (sous 765^mm,4 et à 17°). — Calculé pour $C^{15}H^{15}NO$: N 0/0, 6,22. — Trouvé : N 0/0, 6,08.

Institut de chimie, Université impériale
de Tohoku, Sendai, Japon.

N° 109. — Sur quelques cétones-alcools de formule générale C^6H^5-CHOH-CO-R; par MM. TIFFENEAU et Mlle J. LÉVY.

(30.7.1925.)

Nous avons entrepris, depuis quelques années, la préparation d'une série de glycols secondaires tertiaires de formule générale $C^6H^5\text{-CHOH-C-(OH)}<^{R}_{R'}$ (3) en vue d'étudier les aptitudes migratrices des radicaux R et R', au cours de la déshydratation de ces glycols par SO^4H^2 concentré. Tous ces glycols s'obtiennent par action des bromures ou iodures de magnésium-alcoyle sur les cétones-alcools de formule générale C^6H^5-CHOH-CO-R.

L'étude de ces glycols a pris une importance toute spéciale du fait que la réaction ci-dessus conduit à deux isomères stériques, suivant l'ordre dans lequel sont introduits les radicaux R et R', d'une part, dans la préparation des cétones-alcools, d'autre part, dans la préparation des glycols qui en dérivent.

Pour entreprendre systématiquement l'étude de ces glycols, nous avons été amenés à étudier la préparation ainsi que les propriétés de toute une série de cétones-alcools C^6H^5-CHOH-CO-R dans lesquelles R = CH^3, C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9 et $C^6H^5CH^2$.

Le procédé le plus simple pour l'obtention de ces cétones-alcools consiste dans l'action des iodures ou des bromures de magnésium alcoyle, soit sur l'amide phénylglycolique (4), soit sur le nitrile correspondant (5). Les rendements de ces deux réactions sont tou-

(1) *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 1325.
(2) *Journ. Chem. Soc.*, 1891, t. **59**, p. 1007.
(3) M. Tiffeneau et J. Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1923, t. **33**, p. 759.
(4) H. Wren, *Journ. Chem. Soc. Lond.* 1909, t. **95**, p. 1583.
(5) Tiffeneau et J. Lévy, *loc. cit.*

jours médiocres et les cétones-alcools formées ne sont obtenues à l'état pur qu'après plusieurs rectifications dans le vide.

D'une façon générale, il nous a paru préférable de recourir a premier de ces procédés, c'est-à-dire à l'action des bromures de magnésium alcoyle sur l'amide phénylglycolique. Nous décrirons successivement les modes opératoires concernant chacun de ces procédés.

1° *Action des halogénures de magnésium-alcoyle sur l'amide phénylglycolique.* — Pour préparer l'amide phénylglycolique, on recourt à l'action de l'ammoniaque sur l'éther phénylglycolique. Le produit brut ainsi obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool. Il fond alors à 132°. Les autres essais consistant à faire réagir HCl dilué (1) ou encore le gaz chlorhydrique sec sur le nitrile, n'ont pas été favorables. Contrairement à ce qui se passe dans d'autres séries (2), les rendements se sont montrés inférieurs à ceux que fournit la réaction ci-dessus. La réaction de l'amide sur le dérivé magnésien s'effectue comme suit.

On fait tomber peu à peu une molécule d'amide phénylglycolique finement pulvérisé dans 4 molécules de dérivé magnésien en solution dans un excès d'éther anhydre. On agite fréquemment et l'amide se dissout lentement. Quand la totalité d'amide est ajoutée, on chauffe le tout au bain-marie pendant une heure et on laisse reposer 12 heures au minimum. Le complexe magnésien s'agglomère au fond du ballon et l'éther en excès surnage. On décompose alors par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. La petite quantité d'amide non attaquée, à peu près insoluble dans l'eau et dans l'éther, est séparée par filtration. On épuise à l'éther. Les éthers sont séchés sur du sulfate de soude, puis évaporés. Le résidu est distillé dans le vide. Dans les eaux on retrouve une certaine quantité d'acide phénylglycolique provenant vraisemblablement de l'hydratation de l'amide correspondante.

2° *Action du nitrile phénylglycolique sur les bromures ou iodures de magnésium-alcoyle.* — Le nitrile phénylglycolique employé est obtenu par action d'une solution de CN.Na sur la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde benzoïque. L'huile formée est dissoute dans l'éther; on sèche sur du sulfate de Na anhydre. L'éther est évaporé à la température ordinaire dans le vide. Le résidu, pesé rapidement, est à nouveau dissout dans l'éther anhydre où il peut être conservé quelques jours sans se décomposer. Nous n'avons pas cherché à isoler le nitrile phénylglycolique employé à cause de sa décomposition facile pendant la distillation.

Au moyen d'une ampoule à brome, on fait alors tomber goutte à goutte le nitrile phénylglycolique ainsi obtenu dans le complexe magnésien préalablement préparé. Il se forme une croûte cristalline rougeâtre qui, par agitations répétées, se dissout dans le complexe. Pour éviter un trop fort dégagement de chaleur, on

(1) Michael, *D. ch. G.*, t. 25, p. 1682.

(2) Erlenmeyer et Sugerl, *Lieb. Ann.*, t. 177, p. 103. Par action de HCl sur la cyanhydrine de l'œnanthol, ces auteurs obtiennent l'amide oxyhexanoïque.

maintient le ballon dans de l'eau glacée pendant la durée de l'opération. On peut aussi opérer très lentement sans refroidir. On décompose le complexe formé par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On épuise à l'éther. Les éthers sont séchés sur du sulfate de Na, puis évaporés. Le résidu est épuisé à l'éther.

Dans cette réaction, il se forme toujours l'alcool secondaire C^6H^5-CHOH-R, résultant de l'action du dérivé magnésien sur l'aldéhyde benzoïque provenant elle-même de la décomposition spontanée du nitrile. Il faut donc, par rectification, séparer cet alcool de la cétone-alcool formée, ce qui nécessite plusieurs rectifications.

Propriétés générales des cétones-alcools. — Les cétones-alcools que nous avons préparées se présentent tantôt sous la forme de liquides jaunâtres à saveur brûlante, tantôt à l'état cristallisé.

Elles réduisent la liqueur de Fehling à chaud, sont entraînables à la vapeur d'eau, exception faite pour le phénylphénacétylcarbinol très difficilement entraînable. Leurs semicarbazones cristallisent très facilement et sont assez solubles dans l'alcool. Les oximes correspondantes sont tantôt liquides, tantôt solides.

Notons enfin que les cétones-alcools donnent, par action des dérivés organo-magnésiens, des glycols secondaires tertiaires qui peuvent être différents suivant qu'on modifie l'ordre d'introduction des radicaux R et R'. L'étude de ces glycols et de leur déshydratation fera l'objet d'un mémoire spécial.

Phénylacétylcarbinol. Phényl-1-propanol-1-one-2

C^6H^5-CHOH-CO-CH^3

La préparation de ce produit et ses propriétés ont été décrites dans un de nos précédents mémoires (1).

Les rendements ne dépassent jamais 15 0/0 et il nous a paru indifférent d'employer l'amide ou le nitrile phénylglycolique. Cependant, alors que dans la préparation à partir de l'amide on obtient la cétone-alcool pure dès la première rectification, il faut, dans le second cas, rectifier le produit obtenu au moins deux fois.

Phénylpropionylcarbinol. Phényl-1-butanol-1-one-2

C^6H^5-CHOH-CO-C^2H^5

On part de préférence de l'amide phénylglycolique qu'on traite par le bromure de magnésium-éthyle.

Le produit obtenu est soumis à deux rectifications dans le vide; il distille à 124-128° sous 11 mm. Par refroidissement, il cristallise et fond vers 32-33°. Il est très soluble dans les solvants usuels, l'alcool, la benzine, l'éther de pétrole, aussi n'avons-nous pas pu le faire cristalliser dans ces solvants. Le rendement est d'environ 40 0/0.

Combustion. — Substance 0gr,164; H^2O, 0gr,1107; CO^2, 0gr,438. — Calculé pour $C^{10}H^{12}$; C 0/0, 73,17. — Trouvé : C 0/0, 72,85; H 0/0, 7,31; 7,5.

(1) H. WREN, *loc. cit.* — M. TIFFENEAU et J. LÉVY, *loc. cit.*

Les essais de préparation de ce produit à partir du nitrile phénylglycolique n'ont donné qu'un rendement de 27 0/0 et il a fallu recourir à trois rectifications successives pour obtenir un produit cristallisable.

La phénylpropionylcarbinol réduit la liqueur de Fehling à chaud.

Semicarbazone. — Préparée suivant le mode opératoire habituel, cette semicarbazone cristallise en fines aiguilles très solubles dans l'alcool et fusibles à 89-90°. Traitée par de l'acide sulfurique au 1/5 à l'ébullition, cette semicarbazone régénère la phényl-butanol-1-one-2.

Oxime. — Elle a été obtenue en faisant réagir une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de soude sur une solution alcoolique de phénylpropionylcarbinol. On ajoute quelques gouttes d'eau, de fines aiguilles apparaissent qui sont fusibles à 97°.

Phénylbutyrylcarbinol. Phényl-1-pentanol-1-one-2

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}C^3H^7$$

Ici également la méthode à partir de l'amide phénylglycolique est de beaucoup préférable; encore les rendements sont-ils médiocres et ne dépassent pas 30 0/0. Après deux rectifications dans le vide, la cétone-alcool distille à 159-162° sous 28 mm.

C'est un liquide jaune de saveur brûlante, de densité à 0°, 1,064. Il réduit la liqueur de Fehling à chaud.

La semicarbazone s'obtient facilement; purifiée par cristallisation, elle fond à 157-158°. L'oxime est liquide et n'a pas pu être obtenue à l'état cristallisé.

Phényl-isobutyryl-carbinol. Phényl-1-méhyl-3-butanol-1-one-2

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}CH\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

Ce produit s'obtint facilement par action du bromure de magnésium isopropyle sur l'amide phénylglycolique. Distillé sous 35 mm. à 160-170°, il constitue un liquide jaunâtre qui cristallise spontanément par refroidissement; il fond à 44-45°. Le rendement varie entre 28 0/0 à 30 0/0.

En employant le nitrile phénylglycolique, on peut aussi obtenir facilement la cétone-alcool fusible à 44-45°, mais le rendement ne dépasse pas 20 0/0.

Le phénylisobutyrylcarbinol donne une semicarbazone fusible à 158-159° et une oxime liquide.

Phényl-1-hexanol-1-one-2 $C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}C^4H^9$.

Cette cétone-alcool a été préparée par action du bromure de magnésium *n*-butyle sur l'amide phénylglycolique avec un rende-

ment de 20 0/0; elle distille après deux rectifications à 145-160° sous 13 mm.

Sa préparation à partir du nitrile phénylglycolique doit être rejetée car les rendements ne dépassent pas 12 0/0 et les difficultés de séparation de la cétone-alcool cherchée et du phényl-1-pentanol-1 simultanément formé sont très grandes.

La phényl-1-hexanol-1-one-2 est un liquide jaune de densité 1,045 qui brunit à l'air et est doué d'une saveur brûlante. Elle donne une semicarbazone fusible à 152-153°. Son oxime, très soluble dans l'alcool, cristallise dans un mélange de pétrole et de benzène et fond à 95-96°.

Phényl-1-méthyl-4-pentanol-1-one-2 $C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH\langle^{CH^3}_{CH^3}$

Ce produit, comme son isomère décrit ci-dessus, ne peut être préparé que par action du bromure de magnésium-isobutyle sur l'amide phénylglycolique. L'amide semble réagir difficilement sur le dérivé organomagnésien, et le produit non attaqué est soluble dans la cétone-alcool formée. Pour séparer ces deux produits, il faut rectifier avec beaucoup de soin le mélange.

Le phényl-1-méthyl-4-pentanol-2 distille après trois rectifications successives à 155-157° sous 38 mm. Le rendement de l'opération ne dépasse pas 17 0/0.

C'est un liquide jaune orangé. Sa densité est 1,048. Il donne une semicarbazone fusible à 123°.

Son oxime cristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole et fond à 99-100°.

Phényl-phénacétyl-carbinol. Diphényl-1.3-propanol-1-one-2

$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$

On fait tomber peu à peu l'amide phénylglycolique (1 mol.) sur du chlorure de magnésium-benzyle (4 mol.). Le complexe étant décomposé à la manière habituelle, on soumet le produit isolé par épuisement à l'éther à l'entraînement à la vapeur d'eau de manière à en séparer le dibenzyle formé.

Le produit solide non entraîné est dissous dans l'alcool. Après plusieurs cristallisations, on obtient un produit fusible à 115-116° qui réduit la liqueur de Fehling.

La séparation de l'amide non transformée et de la cétone-alcool formée est rendue difficile par le fait que leur solubilité dans l'alcool est très peu différente. Aussi nous parait-il préférable de préparer ce produit à partir du nitrile phénylglycolique. Les rendements atteignent 30 0/0.

Le phénylphénacétylcarbinol donne une semicarbazone fusible à 189-190° qui est très peu soluble dans l'alcool.

Faculté des Sciences. P. C. N.

N° 110. — Édification de la série paracyménique à partir de l'alcool isopropylique. — I. Synthèses nouvelles du paracymène; par M. Léonce BERT.

(6.8.1925.)

Le groupement isopropyle $\frac{CH^3}{CH^3}{>}CH-$ et les résidus :

$$\frac{CH^3}{CH^3}{>}C= , \qquad \frac{CH^2}{CH^3}{\gt}C- ,$$

qui en dérivent, se rencontrent dans les formules de constitution d'une foule de composés importants, qui se retirent, les uns des produits de fermentation de substances naturelles, les autres des huiles essentielles dont ils constituent des principes odorants.

Je mentionnerai 1° en série acyclique : l'alcool isobutylique, l'acide isobutyrique, l'alcool isoamylique, l'acide isovalérique, la méthylhepténone, le citronellol, le rhodinol, le géraniol et le nérol, le linalol, le citronellal, le citral, le farnésol; 2° en série cyclique : le *p*-cymène, l'aldéhyde *p*-cuminique, le carvacrol, le thymol, le *d*-sylvestrène, les α- et β-phellandrènes, les limonènes et le dipentène, le menthol et la menthone, le cinéol, l'α-terpinéol, la pulégone, la *d*-carvone. la β-irone, le sabinène et la thuyone, les α et β-pinènes, le camphène, le bornéol et le camphre.

Le *p*-cymène et l'aldéhyde *p*-cuminique exceptés, aucun des composés précédents n'a été, à ma connaissance, préparé synthétiquement à partir de l'alcool isopropylique, et encore s'agit-il, pour ces deux corps, de simples modes de formation.

Il en faut sans doute chercher la raison, d'une part, dans l'abondance des sources naturelles pour certains d'entre eux, d'autre part dans le prix, resté fort élevé, jusqu'à ces dernières années, de l'alcool isopropylique et de ses éthers halogénés, agents d'introduction du groupe isopropyle dans les molécules des composés organiques.

Or, l'alcool isopropylique vient d'entrer dans la pratique industrielle.

On l'y prépare de deux façons :

1° Par hydrogénation de l'acétone à 115-125° sur le nickel réduit (Sabatier) ou à 200° sous pression (Ipatief) :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2 = CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^3$$

Ce procédé a été mis récemment au point en Allemagne.

2° Par la méthode de Berthelot, en faisant agir sur le propylène successivement l'acide sulfurique et l'eau :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH^2 + SO^4H^2 = \underset{OSO^3H}{\overset{|}{CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3}}$$

$$\underset{OSO^3H}{\overset{|}{CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3}} + H^2O = CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^3 + SO^4H^2$$

La puissante Société « Standard Oil C° » fabrique ainsi, dans ses raffineries de pétrole des Etats-Unis, à partir du propylène contenu en quantité assez importante dans les gaz du « cracking », de l'alcool isopropylique à 91 pour 100, qu'elle met en vente sous le nom de « petrohol ».

On voit qu'à partir des deux sources mentionnées, l'industrie est aujourd'hui en mesure de produire des quantités presque illimitées d'alcool isopropylique, qui ne sert guère à l'heure actuelle que de solvant succédané de l'alcool éthylique.

Frappé de l'extrême diffusion du groupe isopropyle dans les molécules des composés organiques du monde végétal, j'ai cru intéressant de trouver à l'alcool isopropylique des applications proprement chimiques, en l'employant à la synthèse de quelques-uns des nombreux produits dont j'ai rappelé, plus haut, la constitution.

Des travaux antérieurs sur le *p*-cymène m'ont conduit, tout d'abord, à tenter l'édification de la série *p*-cyménique à partir de l'alcool isopropylique.

Je diviserai l'exposé de mes recherches en cinq chapitres :

Dans le premier, je présenterai trois nouvelles synthèses du *p*-cymène à partir de l'alcool isopropylique.

Dans les quatre derniers, je décrirai la préparation, à partir du même alcool et quelques applications de quatre combinaisons organomagnésiennes mixtes agents de mon édification de la série *p*-cyménique :

1° Le bromure de *p*-isopropylphénylmagnésium;
2° Le chlorure de cumylmagnésium;
3° Le magnésien du 2-bromo-*p*-cymène;
4° Le magnésien du 3-bromo-*p*-cymène.

Synthèses nouvelles du paracymène.

I. — *Historique.*

Dumas et Péligot obtinrent, pour la première fois, du cymène, en 1839, en chauffant un mélange de camphre et d'anhydride phosphorique, procédé qui est resté un des meilleurs modes d'obtention de cet hydrocarbure. Toutefois, le nom de *cymène* est dû à Gerhardt et Cahours, qui baptisèrent ainsi, en 1841, un hydrocarbure trouvé par eux dans l'huile essentielle de cuminum cyminum, hydrocarbure qu'ils purent identifier peu après avec celui de Dumas et Péligot.

On isola du cymène, à partir de l'année 1856, d'une foule d'huiles essentielles, et l'on réussit à en préparer en traitant par divers réactifs les substances naturelles les plus diverses, telles que les terpènes, le carvacrol, le thymol, etc. On se rendit compte ainsi peu à peu du haut intérêt théorique que présentait l'établissement de la formule de constitution du cymène, substance mère de la classe la plus riche peut-être en composés naturels que l'on connaisse : celle des terpènes.

La synthèse du *p*-méthylpropylbenzène exécutée par Fittig (1), en 1868, en appliquant au *p*-bromotoluène et au bromure de propyle sa méthode générale de synthèse des carbures benzéniques publiée en 1864, fut d'une très grande importance pour la question de la constitution du cymène. Le carbure synthétique possédait les propriétés déjà connues du cymène naturel. Malgré cela, Fittig ne se crut pas autorisé à affirmer l'identité des deux hydrocarbures, cette question ne pouvant être tranchée, d'après lui, que lorsque la constitution du cumène serait établie, car « si ce dernier était, comme il le pensait, de l'isopropylbenzène, son étroite parenté avec le cymène ferait de ce dernier le *p*-méthylisopropylbenzène ».

Quelques années après, Fittica (2) montra que les cymènes du camphre, de l'essence de Ptychotis et du thymol étaient identiques. Il répéta la synthèse du *p*-méthylpropylbenzène de Fittig, confirma en tous points les observations de ce savant, en ajouta quelques autres et conclut de ses recherches à l'identité du cymène naturel et du *p*-méthylpropylbenzène.

Fittig (3) fit alors remarquer que si les essais de Fittica démontraient la présence du *p*-méthylpropylbenzène dans les cymènes d'origines différentes, celle du *p*-méthylisopropylbenzène ne s'en trouvait pas exclue. Mais des essais de Beilstein et Kupfer, de Fittica, de Wright, de Paterno, de Paterno et Pisati ayant montré (1873-1875) que les cymènes d'origines les plus diverses étaient identiques entre eux, on acquit de plus en plus la conviction que tous les cymènes préparés jusqu'alors étaient le même *p*-méthylpropylbenzène.

Cette opinion fut encore fortifiée par O. Jacobsen (4), qui répéta la synthèse de Fittig, compara minutieusement le carbure obtenu avec le cymène naturel et leur trouva exactement les mêmes propriétés. Il était possible toutefois, bien que peu vraisemblable, que les propriétés du *p*-méthylisopropylbenzène fussent assez voisines de celles du *p*-méthylpropylbenzène pour que la différence ait pu échapper. Tant que le *p*-méthylisopropylbenzène demeurait inconnu, il subsistait donc une lacune dans la démonstration.

O. Jacobsen (5) la combla en préparant ce carbure à partir du *p*-bromocumène, de l'iodure de méthyle et du sodium.

D'après lui, le *p*-méthylisopropylbenzène pur bout à 171-172°; le monosulfonate de baryum cristallise avec une molécule d'eau en fines aiguilles presque microscopiques et la sulfonamide fond à 97°-98°. Cet hydrocarbure est donc complètement différent du cymène naturel, qui bout à 175°-176°, donne un monosulfonate de baryum se présentant sous la forme de beaux feuillets brillants retenant trois molécules d'eau de cristallisation, et une sulfonamide fondant à 115°-116°.

Ces données furent entièrement confirmées par R. Meyer et

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, 1868, t. **149**, p. 334.
(2) *Ibid.*, 1874, t. **172**, p. 303.
(3) *D. ch. G.*, 1874, t. **7**, p. 651.
(4) *D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 2049.
(5) *Ibid.*, 1879, t. **12**, p. 429.

R. Boner (1) qui reprirent les expériences de O. Jacobsen. Ces recherches mirent fin à toute incertitude sur la constitution du cymène.

Mais en tenant pour acquise la nature propylique du groupe C^3H^7 du cymène, l'interprétation de plusieurs observations faites dans la série cyménique offrait de grandes difficultés.

C'est ainsi, par exemple, que Fittig *(loc. cit.)* avait attiré l'attention sur l'étroite parenté du cymène et du cumène; que Kraut avait préparé du cymène en faisant bouillir de l'alcool cuminique avec de la poudre de zinc, essai répété et confirmé par O. Jacobsen; que Nencki et Ziegler et, plus tard aussi, O. Jacobsen et von Gerichten, avaient découvert que le cymène se transformait en acide cuminique en traversant l'organisme; que Paterno et Spica avaient obtenu du cymène en réduisant le chlorure de cumyle (de l'alcool cuminique) par le zinc et l'acide chlorhydrique; faits qui établissaient la filiation du cymène et de l'alcool, de l'aldéhyde et de l'acide cuminiques.

Or ces combinaisons de la série cuminique s'étaient révélées comme des dérivés isopropyliques (2).

R. Meyer admit que le groupe propyle s'isomérisait en groupe isopropyle quand un dérivé du cymène se transformait en un dérivé du cumène, et réciproquement.

La question se trouvait à ce point, lorsqu'à la suite de sa synthèse du thymol à partir de l'aldéhyde cuminique (3), O. Widman entreprit un travail d'ensemble sur la série paracyménique. Il découvrit ainsi des faits (4) tellement inexplicables par l'hypothèse précédente de R. Meyer, qu'il se vit contraint à reviser les expériences de base sur la constitution du groupe C^3H^7 du cymène.

O. Widman (5) prépara d'abord du *p*-méthylpropylbenzène en suivant exactement les indications de Fittig et lui reconnut des propriétés physiques et chimiques nettement différentes de celles du cymène. Il en conclut que le cymène ne possède pas de groupe propyle normal. Quelle structure convenait-il alors de lui attribuer? D'après les observations concordantes de O. Jacobsen, R. Meyer et R. Boner *(loc. cit.)*, le cymène différant également du *p*-méthylisopropylbenzène synthétique ne contiendrait donc pas non plus de groupe isopropyle!

Pour trancher la question, O. Widman se trouva amené à contrôler aussi les résultats de ces savants. Il obtint en condensant le *p*-bromocumène avec l'iodure de méthyle et le sodium, un hycrocarbure possédant les propriétés caractéristiques du cymène

Il en résultait que les données antérieures étaient fausses et que

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. **220**, p. 25.

(2) JACOBSEN, *D. ch. G.*, 1875, t. **8**, p. 1260. — GUSTAVSON, *Ibid.*, 1878, t. **11**, p. 1251. — LIEBMANN, *Ibid.*, 1880, t. **13**, p. 46. — R. MEYER, *Ibid.*, 1882, t. **15**, p. 496, 698, 1903.

(3) *D. ch. G.*, 1882, t. **15**, p. 166.

(4) *Ibid.*, 1886, t. **19**, p. 251; 1888, t. **21**, p. 2224; 1889, t. **22**, p. 2273; 1890, t. **23**, p. 3080.

(5) *Ibid.*, 1891, t. **24**, p. 439.

le mystère qui avait entouré jusqu'alors la série paracyménique disparaissait. Lorsque l'on constate, comme je viens très brièvement de le montrer, à quel point ces résultats erronés ont embrouillé pendant plus de vingt ans toute la chimie du cymène, on est en droit de s'étonner, avec O. Widman, que de telles erreurs aient pu être commises au début, mais plus encore que les chercheurs suivants les aient pu confirmer, alors surtout que ces recherches n'offrent pas de difficultés particulières, et sont même à compter parmi les travaux chimiques les plus faciles.

Depuis l'important travail de O. Widman, le cymène est resté pour tous le *p*-méthylisopropylbenzène.

Si l'on se reporte au mémoire de O. Widman, on s'aperçoit que sa démonstration décisive est basée sur l'étude de quelques-unes des propriétés de $1^{gr},5$ seulement de carbure bouillant à 173°-176°. Cette mémorable synthèse ne constitue donc, comme je le disais dans l'Introduction, qu'un simple mode de formation (rendement 5 pour 100).

J'ai cherché à voir si les méthodes magnésiennes de préparation d'hydrocarbures ne donneraient pas ici de meilleurs résultats que celle de Fittig, en mettant d'une part à l'abri de toute critique la démonstration de la constitution isopropylique du groupe C^3H^7 du cymène et en conduisant d'autre part à de véritables préparations synthétiques du carbure, qui ont fait défaut jusqu'à ce jour.

J'ai atteint le but de trois façons :

1° En remplaçant successivement dans le *p*-dibromobenzène l'un des atomes de brome par un reste méthyle, au moyen du sulfate diméthylique, et l'autre par un reste isopropyle au moyen du sulfate diisopropylique, conformément aux équations :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Br\ (1)\\ Br\ (4)\end{matrix}\right. + Mg = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}MgBr\ (1)\\ Br\ (4)\end{matrix}\right. \qquad (1)$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}MgBr\ (1)\\ Br\ (4)\end{matrix}\right. + SO^4(CH^3)^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\ (1)\\ Br\ (4)\end{matrix}\right. + SO^4\left\langle\begin{matrix}MgBr\\ CH^3\end{matrix}\right. \qquad (2)$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\ (1)\\ Br\ (4)\end{matrix}\right. + Mg = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\ (1)\\ MgBr\ (4)\end{matrix}\right.$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\ (1)\\ MgBr\ (4)\end{matrix}\right. + SO^4[CH(CH^3)^2]^2$$

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\ (1)\\ CH(CH^3)^2\ (4)\end{matrix}\right. + SO^4\left\langle\begin{matrix}MgBr\\ CH(CH^3)^2\end{matrix}\right. \qquad (3)$$

(1) Bodroux, *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 1138.

(2) Werner et Zilkens, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2116. — Houben, *Ibid.*, p. 3083.

(3) L. Bert, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 840.

2° En passant du cumène préparé par condensation du benzène avec le bromure d'isopropyle en présence de chlorure d'aluminium anhydre, au cymène :

a) Par l'intermédiaire du *p*-bromocumène, en y remplaçant l'atome de brome par un reste méthyle au moyen du sulfate diméthylique :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} Br & (1) \\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right. + Mg = C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} MgBr & (1) \\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right. \quad (1)$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} MgBr & (1) \\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right. + SO^4(CH^3)^2 = C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right. + SO^4\left\langle\begin{array}{l} MgBr \\ CH^3\end{array}\right. \quad (2)$$

b) Par l'intermédiaire du chlorure de cumyle, obtenu par condensation du cumène avec l'acide chlorhydrique et le formol, en présence de chlorure de zinc :

$$C^6H^5\text{-}CH(CH^3)^2 + CH^2O + HCl = C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} CH^2Cl & (1) \\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right. + H^2O \quad (3)$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} CH^2Cl & (1) \\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right. + Mg = C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} CH^2MgCl & (1) \\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right. \quad (4)$$

$$2\,C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} CH^2MgCl & (1) \\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right. + 2\,H^2O$$

$$= 2\,C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right. + MgCl^2 + Mg(OH)^2 \quad (5)$$

II. — *Synthèse du cymène au moyen du sulfate diisopropylique.*

Sulfate diisopropylique : $SO^4[CH(CH^3)^2]^2$. — Ce composé n'avait jamais été employé à des synthèses, sans doute à cause des difficultés de sa préparation. Berthelot (6) l'a décrit pour la première fois comme une huile plus dense que l'eau, très peu stable. Il l'avait obtenu en très petite quantité (moins de 1 gr.), en faisant

(1) L. Bert, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 452.
(2) Werner et Zilkens, Houben, *Loc. cit.*
(3) G. Blanc, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 317.
(4) L. Bert, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 195.
(5) V. Grignard, *Thèse de Lyon*, 1901, p. 11.
(6) *Ann. Chim. Phys.* (7), 1895, t. **4**, p. 104-105.

absorber du propylène par de l'acide sulfurique pur. En traitant vers — 10°, 31 gr. (3^{mol},5) d'isopropylate de sodium sec, mis en suspension dans de l'éther anhydre, par 15 gr. de chlorure de sulfuryle, F. Bushong (1) obtint 4^{gr},6 (22,5 pour 100 du rendement théorique) de sulfate diisopropylique brut :

$$SO^2\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2\left[\begin{matrix}CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup\end{matrix} CHONa\right] = SO^2\begin{matrix}\diagup OCH(CH^3)^2 \\ \diagdown OCH(CH^3)^2\end{matrix} + 2NaCl$$

C'est, d'après Bushong, un liquide très instable, se décomposant rapidement à la température ordinaire, qui fournit, par distillation dans le vide, une petite fraction passant à 106° environ sous 18 mm., fournissant à l'analyse les chiffres suivants :

S 0/0........ Théorie = 17,6 Trouvé = 15,73

Après avoir vainement tenté de préparer du sulfate diisopropylique par action de l'oléum et de la monochlorhydrine sulfurique sur l'alcool isopropylique, dans les conditions usitées pour la préparation du sulfate diméthylique, j'ai repris les essais de Bushong, en modifiant le mode opératoire. Au lieu de préparer comme lui l'isopropylate de sodium en dissolvant du sodium dans un excès d'alcool anhydre, évaporant à sec et séchant vers 180° dans un courant d'hydrogène sec, j'ai utilisé le très pratique procédé de préparation des alcoolates de Brühl :

On fond 23 gr. (1 at.) de sodium bien décapé dans 250 cc. de xylène sec, puis on le divise en très petits globules par agitation violente dans le xylène presque bouillant. On décante le xylène après refroidissement, on lave trois fois le sodium à l'éther anhydre, puis on le transvase rapidement, au moyen de 500 cc. d'éther anhydre dans un ballon Pyrex de 1 litre à trois tubulures reliées à un agitateur mécanique, à un tube à brome et à un bon réfrigérant ascendant. On ajoute goutte à goutte, en refroidissant, 60 gr. (1 mol.) d'alcool isopropylique anhydre, puis quand tout l'alcool a été introduit, on porte à l'ébullition. Au bout de 3 à 4 heures, l'isopropylate de sodium est préparé et forme avec l'éther une suspension crémeuse. On refroidit alors vers — 10° dans un mélange glace-sel et l'on ajoute goutte à goutte, 67^{gr},5 (0^{mol},5) de chlorure de sulfuryle (2).

Chaque goutte produit un sifflement en arrivant au contact de l'isopropylate de sodium. L'opération est terminée dès que le chlorure de sulfuryle a été ajouté en totalité. On se trouve alors en présence d'une masse infiltrable. Le mieux est de traiter par l'eau, qui dissout le chlorure de sodium qui a pris naissance dans la double décomposition, et la quantité importante de sulfite de sodium (50 pour 100) et de sulfate mixte de sodium et d'isopropyle (20 pour 100) qui

(1) *Am. chem. Journ.*, 1903, t. **30**, p. 212.

(2) Voir pour l'obtention économique de ce corps mon mémoire du *Bulletin de la Société chimique* (4), 1922, t. **31**, p. 1265.

proviennent d'actions secondaires. On décante la couche éthérée, on la lave avec de l'eau pure, on sèche sur du sulfate de sodium anhydre, on distille l'éther au bain-marie, et l'on termine par quelques minutes de chauffage dans le vide, vers 60°. Il reste dans le ballon un résidu brunâtre, pesant 23 gr. environ, constitué par du sulfate diisopropylique brut. Le rendement est donc de 25 pour 100.

En distillant aussitôt dans le vide, on obtient une portion passant à 100°-102° sous 14 mm.

Analyse. — Matière, 0gr,1715; SO^4Ba, 0gr,2160, — Trouvé : S 0/0, 17.3. — Calculé pour $SO^4(C^3H^7)^2$: S 0/0, 17.6.

Mon produit est, comme on le voit, notablement plus pur que celui de Bushong.

J'ai constaté, comme Bushong et Berthelot, que le sulfate diisopropylique est une substance éminemment altérable, qu'il convient d'employer de suite, le jour même où on l'a préparé.

p-Bromotoluène. — On prépare à la manière habituelle une molécule de bromure de *p*-bromophénylmagnésium, en solution éthérée, puis on y ajoute, goutte à goutte, en agitant mécaniquement, une molécule de sulfate diméthylique pur.

La double décomposition est très vive au début, mais en fractionnant à la colonne Vigreux le résidu de la distillation au bain-marie de la couche éthérée obtenue après traitement du magnésien par de l'eau acidulée, on recueille, à côté de bromobenzène, 25 gr. seulement d'une fraction 175°-190°, qui fournit après rectification 20 gr. de parabromotoluène pur, bouillant à 183°-184° (1) sous 730 mm. Le produit se prend par refroidissement en une masse de beaux cristaux blancs, fusibles à 28°. Le rendement est de 12 pour 100.

Analyse. — Matière, 0gr,1546; AgBr, 0gr,1693. — Trouvé : Br 0/0, 46.6. — Calculé pour C^7H^7Br : Br 0/0, 46.78.

Remarques au sujet des préparations du p-bromotoluène. — Le *p*-bromotoluène se prépare ordinairement par bromuration directe du toluène, en présence de fer. Le rendement ne dépasse guère 20 pour 100, la majeure partie du carbure passant à l'état d'*o*-bromotoluène.

Le *p*-bromotoluène est resté de ce fait un réactif coûteux. La synthèse précédente à partir du *p*-dibromobenzène, produit d'obtention aisée et qu'on récupère d'ailleurs toujours dans la préparation du bromobenzène, fournit malheureusement un rendement trop peu élevé pour constituer autre chose qu'un intéressant mode de formation. J'ai cherché à préparer le *p*-bromotoluène de deux manières différentes, non encore signalées, à ma connaissance :

1° A partir de la *p*-toluidine, par la méthode de Sandmeyer.

En préparant le bromure cuivreux, suivant les indications de Sandmeyer (2) ou celles de Nœlting (3), on obtient le même rendement de 30 pour 100 en *p*-bromotoluène.

(1) J'ai effectué, pour tous les points d'ébullition indiqués dans ce mémoire, la correction due à la colonne émergente.

(2) *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 2652.

(3) *Ibid.*, 1901, t. **34**, p. 2253.

Gattermann signale que, par son procédé à la poudre de cuivre, il a obtenu « avec un bon rendement les bromotoluènes à partir des toluidines correspondantes », mais sans préciser ce rendement (1). Je l'ai trouvé un peu inférieur à celui du procédé de Sandmeyer, égal à 27 pour 100 en moyenne, mais j'ai donné, malgré cela, la préférence au procédé de Gattermann, car il fournit de suite un produit pur, bien blanc, alors qu'il faut des traitements à la soude caustique, suivis de distillation répétés pour priver de sa teinte jaune le *p*-bromotoluène préparé par la méthode de Sandmeyer.

2° A partir du bromobenzène, par la suite de réactions :

$$C^6H^5Br + CH^2O + HCl = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2Cl\,(1) \\ Br\;\;(4) \end{matrix}\right. + H^2O \quad (2)$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2Cl\,(1) \\ Br\;\;(4) \end{matrix}\right. + Mg = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2MgCl\,(1) \\ Br\;\;(4) \end{matrix}\right.$$

$$2C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2MgCl\,(1) \\ Br\;\;(4) \end{matrix}\right. + 2H^2O = 2C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^3\,(1) \\ Br\;\;(4) \end{matrix}\right. + MgCl^2 + Mg(OH)^2$$

J'ai, malheureusement, été arrêté, dès la première réaction, par son très faible rendement en dérivé chlorométhylénique.

En définitive, le procédé classique de préparation du *p*-bromotoluène reste encore le meilleur.

Condensation du sulfate diisopropylique avec le bromure de p-*méthylbenzène.* — Au magnésien, préparé à partir de 32 gr. de *p*-bromotoluène pur et 4gr,4 de magnésium en tournure, on ajoute 31 gr. de sulfate diisopropylique préparé au moment de l'emploi. Il se produit une réaction peu vive. Le liquide devient orangé et il apparaît un précipité couleur crème. On chauffe pendant quelque temps au bain-marie, puis on traite à la manière habituelle. On isole par distillation une fraction 160°-180° qu'on rectifie sur du sodium jusqu'à ce que ce métal reste brillant au contact du liquide bouillant. On recueille en définitive ce qui passe de 173° à 175° sous 720 mm. Le rendement est de 2gr,5, soit 10 pour 100 de la théorie, double de celui obtenu par O. Widman (*loc. cit.*).

La fraction 173°-175° précédente constitue un liquide incolore mobile, d'odeur caractéristique de *p*-cymène. La masse recueillie étant trop faible pour se prêter à la détermination de constantes auxquelles on puisse accorder confiance, j'ai procédé à son identification par transformation en monosulfonate de baryum, puis en sulfonamide.

Monosulfonate de baryum. — Le cymène présumé est traité par 3 à 4 parties d'acide sulfurique à 66° B. On chauffe au bain-marie,

(1) *Ibid.*, 1890, t. 23, p. 1222.
(2) G. Blanc, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 313.

en agitant fréquemment, jusqu'à dissolution complète. On verse dans de l'eau, on neutralise partiellement avec de la baryte, puis totalement avec du carbonate de baryum, on filtre et l'on concentre le filtrat au bain-marie. On obtient après refroidissement une abondante cristallisation en larges feuillets brillants.

On recristallise dans de l'eau. Les cristaux sont absolument semblables d'aspect à ceux que l'on obtient avec le cymène du camphre ou avec le cymène naturel de « spruce turpentine » dont je parlerai plus loin.

Analyse. — Matière, $0^{gr},8235$; Perte à 100°, $0^{gr},0716$. — Matière, $0^{gr},7519$; SO^4Ba, $0^{gr},3159$. — Trouvé : H^2O 0/0, 8.69; Ba 0/0, 22.56. — Calculé pour $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba,3H^2O$: H^2O 0/0 8.75; Ba 0/0, 22.20.

Sulfonamide. — On transforme une partie du sel de baryum précédent en sel de sodium, au moyen du carbonate de sodium, on fait cristalliser dans l'alcool, puis on sèche à 130°. On passe du sel de sodium au cymènesulfochlorure par action du pentachlorure de phosphore, on verse dans l'eau froide le produit de la réaction, on reprend par l'éther, puis on ajoute un excès d'ammoniaque à l'huile incolore ainsi isolée. L'opération est terminée quand l'odeur du cymènesulfochlorure a disparu. On fait cristalliser dans l'eau jusqu'à point de fusion constant. Cristaux incolores, fusibles à 115°-116°.

L'odeur et le point d'ébullition du carbure synthétique, la forme cristalline et l'analyse du sel de baryum de l'acide monosulfonique qu'on en dérive, le point de fusion enfin de la sulfonamide correspondante prouvent que l'on a bien affaire à du paracymène.

Essais de synthèse au moyen d'autres éthers isopropyliques. — L'obtention plus aisée (rendement 62 pour 100) et la stabilité plus grande du sulfate mixte d'éthyle et d'isopropyle (1), m'on conduit à étudier l'action des sulfates dialcooliques mixtes sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes (2).

J'ai montré que, dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur les sulfovinates de méthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle et d'isoamyle, seul le résidu alcoolique le moins carboné participait à la double décomposition et se soudait au radical organique du magnésien. J'ai dû renoncer ainsi à l'espoir d'utiliser le sulfovinate d'isopropyle comme agent d'introduction du groupe isopropyle.

La poursuite du même but m'a fait étudier la condensation avec les magnésiens de classes de composés dont le mode d'action n'était pas encore connu : savoir, les chlorosulfonates alcooliques, les sulfites alcooliques, les phosphites et les phosphates alcooliques ou phénoliques.

L'action des chlorosulfonates constitue un nouveau mode de formation des acides sulfiniques (3); celle des sulfites alcooliques un nouveau procédé de préparation des sulfinones et, par elles, des

(1) Bushong, *Loc. cit.*
(2) *C. R.*, 1924, t. 178, p. 1182.
(3) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 678.

sulfones (1); enfin, les phosphites et les phosphates phénoliques, les seuls que j'ai employés jusqu'ici, se sont montrés inertes.

J'ai essayé enfin, mais sans succès, de faire réagir le bromure d'isopropylmagnésium sur le *p*-bromotoluène, au sein du toluène bouillant, d'après la méthode de Houben (2).

En définitive, je n'ai pas pu trouver jusqu'ici un agent d'isopropylation comparable comme activité, maniabilité et prix aux bons réactifs de méthylation et d'éthylation que constituent les sulfates de méthyle et d'éthyle. Si je n'ai pu réussir à faire sortir le sulfate diisopropylique du rang des curiosités de laboratoire, l'originalité de son mode d'action n'en réside pas moins dans le fait que la méthode de Fittig s'était avérée impuissante à remplacer le brome du *p*-bromotoluène par le groupe C^3H^7 de l'iodure d'isopropyle, substitution qu'il est seul à avoir réalisée à ce jour.

III. — *Passage du cumène au paracymène.*

1°. *Cumène à partir de l'alcool isopropylique.* — Silva (3) n'obtint que d'assez faibles rendements dans la première synthèse du cumène à partir de l'alcool isopropylique, par la méthode de Friedel et Crafts.

O. Widman (4) améliora notablement le rendement, grâce à la technique de L. Sempotowski (5), et réussit à le porter à 41 pour 100. Dans deux Mémoires d'un haut intérêt pratique, Radziewanowski (6), fixa les conditions optima pour l'obtention de rendements élevés dans la préparation de carbures benzéniques par la méthode de Friedel et Crafts. Il porta notamment à 66 pour 100 le rendement de la préparation du cumène à partir du benzène et du bromure d'isopropyle. Toutefois, son procédé. qui consiste à saturer d'acide chlorhydrique gazeux du benzène sec recouvrant des copeaux d'aluminium, à y ajouter peu à peu le bromure d'isopropyle après attaque des copeaux et à abandonner 48 heures à froid, ne saurait convenir, en raison de sa longueur et de son incommodité pour la préparation de quantités importantes de cumène. Le mérite de Radziewanowski est d'avoir montré : 1° que l'emploi d'un grand excès de solvant diminue fortement la proportion de polyalcoylbenzènes ; que le chlorure d'aluminium est capable, en solution benzénique, de ramener ces polyalcoylbenzènes à l'état de monoalcoylbenzène, par une action destructive inverse de la réaction synthétique.

Ces observations ont été pleinement confirmées par M. E. Bœdtker (7), qui a fait connaître une excellente préparation du cumène

(1) *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1826.
(2) *Ibid.*, 1923, t. **176**, p. 840.
(3) *Bull. Soc. chim.* 1885, t. **43**, p. 317.
(4) *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 439.
(5) *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 2662.
(6) *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 3235 et t. **28**, 1895, p. 1135.
(7) *Bull. Soc. chim.* (3), 1901, t. **25**, p. 844.

à partir du chlorure de propyle et du benzène, dont le seul inconvénient est aujourd'hui d'ordre économique. L'alcool propylique se raréfie en effet de plus en plus. On le retire, comme on sait, des résidus de rectification de l'alcool (huiles de fusel).

Or, l'alcool est de plus en plus réservé aux usages industriels, au détriment de la consommation de bouche. Il suit de là qu'on le rectifie de moins en moins et que la production française de fusels, qui ne dépasse pas 10 tonnes par an, tend à diminuer encore, si bien que l'alcool propylique est aujourd'hui plus cher que son isomère qui a devant lui un bel avenir industriel.

Mettant à profit les remarques de Radziewanowski et de M. E. Bœdtker, j'ai élaboré une préparation du cumène à partir de l'alcool isopropylique et du benzène, qui rend ce carbure tout à fait accessible. On condense simplement le benzène avec le bromure d'isopropyle, en présence de chlorure d'aluminium anhydre, dans les conditions de plus haut rendement suivantes :

a) *Bromure d'isopropyle*. — On a préparé cet éther en chauffant en tube scellé de l'alcool isopropylique saturé d'acide bromhydrique gazeux jusqu'au jour où Fournier (1) eut montré que l'opération était plus aisée et le rendement aussi bon en vase ouvert. Fournier préparait son acide bromhydrique gazeux par action du brome sur le toluène en présence de 2 pour 100 de fer, ce qui ne laissait pas d'être coûteux, car les bromotoluènes sont d'emploi fort restreint. Norris (2) simplifia encore la préparation en montrant qu'il suffisait de distiller un mélange d'acide bromhydrique à 48 pour 100 ($Eb_{760} = 126°$) et d'alcool pour avoir le bromure avec un rendement allant jusqu'à 89 pour 100. Ce procédé est devenu tout à fait pratique depuis que Kamm et Marvel (3) ont mis au point un procédé de préparation de l'acide bromhydrique aqueux qui transforme tout le brome mis en œuvre en acide et non plus seulement la moitié comme dans le procédé de Fournier :

$$Br^2 + SO^2 + 2H^2O = 2HBr + SO^4H^2$$

200 gr. d'alcool isopropylique industriel à 91 pour 100 (petrohol) sont ajoutés d'un coup à 2000 gr. d'acide bromhydrique à 48 pour 100. On distille lentement, en recueillant le bromure sous une couche d'eau. On décante quand il ne passe plus de bromure, on lave à l'eau, on sèche et l'on rectifie. Rendement en bromure : 300 gr., soit 81 pour 100.

Il suffit de concentrer le contenu du ballon par distillation jusqu'à ce que le mélange de vapeurs d'eau et d'acide passe à point constant ($Eb_{760} = 126°$).

L'acide restant dans le ballon est immédiatement utilisable pour une nouvelle préparation de bromure.

b) *Récupération du brome*. — On a soin de recueillir l'acide dilué

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1906, t. **35**, p. 621.
(2) *Am. chem. Journ.*, 1907, t. **38**, p. 627.
(3) *Am. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 299.

qui passe au-dessous de 126° sous 760 mm. On en récupère économiquement le brome en le déplaçant par le chlore emprunté à une bombe à chlore liquide, procédé imité de l'industrie, que je n'ai rencontré dans aucun manuel de travaux pratiques. On opère par exemple dans un ballon de deux litres relié à un réfrigérant descendant en relation lui-même avec un collecteur de brome et un absorbeur de sûreté à lessive de soude diluée. On amène le chlore au fond du ballon, et l'on chauffe simultanément. Le brome distille avec un peu d'eau. Le terme du déplacement du brome par le chlore est marqué très nettement par l'observation du tube intérieur du réfrigérant dans lequel les gouttes rouges de brome virent au jaunâtre en quelques secondes, en même temps que le chlore tend à se dégager dans l'absorbeur.

La perte en brome, dans la préparation du bromure d'isopropyle, n'excède pas 5 pour 100, avec ce mode de récupération.

c) *Cumène.* — 20 gr. de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé, placés dans un ballon de deux litres, sont recouverts de 700 gr. de benzène sec déthiophéné. Le ballon est surmonté d'un bouchon percé de deux trous traversés l'un par un tube à brome, l'autre par un tube coudé relié à un réfrigérant ascendant relié lui-même à un absorbeur de sûreté à eau, destiné à absorber les vapeurs d'acides chlorhydrique et bromhydrique. On porte et l'on maintient le contenu du ballon à 80°, par chauffage au bain-marie, et l'on ajoute goutte à goutte, par le tube à brome, un mélange de 160 gr. de bromure d'isopropyle et de 300 gr. de benzène. Il se produit un dégagement régulier d'acide bromhydrique. Quand tout a été ajouté, on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus (30 minutes environ). Le contenu du ballon s'est alors partagé en deux couches, l'une, inférieure, peu abondante, de couleur rouge brun très foncé, l'autre de couleur orangée. On traite, après refroidissement, par 250 cc. d'eau et l'on agite vigoureusement. La couche benzénique prend alors d'ordinaire une teinte ambrée, avec fluorescence bleuâtre ou verdâtre. On décante, sèche sur du chlorure de calcium fondu et fractionne avec une colonne Vigreux de 50 cent.

On obtient ainsi 108 gr. de cumène pur bouillant à 152°-153° (corrigé) et 31 gr. environ de résidu, constitué par des polyisopropylbenzènes, qui, traités par la réaction inverse de celle de Friedel et Crafts, régénèrent 10 gr. de cumène pur. Le rendement est donc en définitif de 118 gr., soit 75 p. 100.

Le carbure présente les constantes suivantes :

$$d_4^{20} = 0{,}863, \qquad n_D^{20} = 1{,}492 \text{ (1)}. \qquad \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 40{,}36$$

Calculé pour C^9H^{12} avec trois doubles liaisons : $R_m = 40{,}16$ (2).

d) *Récupération du brome.* — Le contenu des absorbeurs à eau

(1) Les indices de réfraction donnés dans ce mémoire ont été déterminés au réfractomètre Féry, petit modèle.

(2) Les réfractions moléculaires ont été calculées avec les incréments d'Eisenlohr.

est fractionné. Ce qui passe au-dessous de 126° sous 760 mm. est joint aux 250 cc. d'eau de lavage du benzène-cumène de la préparation et traité par le chlore, comme il a été dit plus haut. Ce qui reste dans le ballon à distiller, quand le thermomètre, plongé dans la vapeur, marque 126° sous 760 mm., est de l'acide bromhydrique à 48 pour 100, directement utilisable à la fabrication du bromure d'isopropyle.

On récupère en moyenne :

63 pour 100 du brome du bromure d'isopropyle mis en œuvre. sous la forme d'acide bromhydrique à 48 pour 100, et 25 à 30 pour 100 sous la forme métalloïdique.

Ce brome ne renferme que des traces de chlore et convient parfaitement à l'obtention d'acide à 48 pour 100, car la petite quantité d'acide chlorhydrique qui prend naissance par action de SO^2 en milieu aqueux se sépare très facilement, par fractionnement, de l'acide bromhydrique.

En définitive : 1° la préparation du cumène avec le bromure d'isopropyle comporte une perte en brome qui n'excède pas 10 pour 100; 2° 1 kilogr. d'alcool isopropylique industriel à 91 pour 100 (petrohol) fournit 1106 gr. de cumène.

2° *Paracymène à partir du* p-*bromocumène. — a)* p-*Bromocumène.* — La préparation du *p*-bromocumène s'effectue très facilement, en suivant exactement les prescriptions de O. Jacobsen (1) :

A 80 gr. de cumène, additionné de 8 gr. d'iode, on ajoute goutte à goutte, très lentement, en refroidissant, 107 gr. de brome. On lave à la soude, on entraîne à la vapeur, on sèche sur du chlorure de calcium fondu, et l'on rectifie, de préférence sous presion réduite.

Le rendement est de 110 gr. = 83 pour 100.

On a soin de récupérer l'acide bromhydrique qui se dégage et l'iode qui sert de catalyseur, au moyen du chlore, comme je l'ai expliqué longuement ci-dessus.

Le *p*-bromocumène présente les constantes suivantes : $Eb_{28} = 111°$. $Eb_{729} = 216°\text{-}217°$, $d_4^{21} = 1,289$ $n_D^{21} = 1.539$, $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d} = 48,39$.

Calculé pour $C^9H^{11}Br$ avec trois doubles liaisons : $R_m = 47,92$.

O. Jacobsen donne : Eb. = 217°, $d|_{15}^{5} = 1.3014$.

b) Condensation du sulfate diméthylique avec le magnésien du p-*bromocumène.* — A la solution éthérée d'une demi-molécule de bromure de *p*-isopropylphénylmagnésium, préparée comme il est dit au mémoire II, on ajoute goutte à goutte, en refroidissant et en agitant mécaniquement, une demi-molécule de sulfate diméthylique.

La réaction est très violente au début, puis diminue d'intensité et cesse en apparence quand la moitié environ du sulfate a été ajoutée. Il se produit un épais magma jaune, puis blanchâtre, à la fin la masse devient plus fluide. On chauffe pendant une heure pour parfaire la double décomposition. puis on traite comme à l'ordinaire. On isole une couche éthérée jaune d'or, possédant une légère fluorescence verte. On distille l'éther et l'on fractionne le résidu à

(1) *D. ch. G.*, 1879, t. 12, p. 430.

la colonne Vigreux. On rectifie la portion 170°-180° sur du sodium, jusqu'à ce que ce métal reste brillant au contact du liquide bouillant (dix tours de rectification ont été nécessaires).

On obtient finalement 6 gr. d'un liquide incolore, mobile, d'odeur de paracymène nette, bouillant à 175°-176° sous 735 mm. Le rendement est de 12 pour 100.

Analyse. — Matière, 0gr,2148; CO^2, 0gr,7041; H^2O, 0gr,2068. — Trouvé : C 0/0, 89.40; H 0/0. 10.7. — Calculé pour $C^{10}H^{14}$: C 0/0, 89.55; H 0/0, 10.45.

On a, en outre : $d_4^{16} = 0,862$, $n_D^{16} = 1,496$, $\frac{n^2-1}{n^2-2}\frac{M}{d} = 45,40$.

Calculé pour $C^{10}H^{14}$ avec trois doubles liaisons : $R_m = 44,78$.

J'ai préparé en outre le monosulfonate de baryum et la sulfonamide correspondante. Ces deux substances sont tout à fait semblables d'aspect avec celles qu'on obtient avec le cymène naturel. Les sulfonamides fondent toutes deux à 115°-116°.

En résumé, cette seconde synthèse du paracymène, intéressante en théorie, comme preuve de la nature isopropylique du groupe C^3H^7 du *p*-cymène, est sans valeur pratique en raison de son trop faible rendement. Il en est autrement de la synthèse suivante :

3° *Paracymène à partir du chlorure de cumyle. — a) Chlorure de cumyle.* — Je ne décrirai ici que le précieux procédé de préparation de M. G. Blanc (1), sommairement indiqué par son auteur :

On place dans un ballon d'un litre, 30 gr. de trioxyméthylène, 40 gr. de chlorure de zinc fondu et pulvérisé et 250 gr. de cumène. On envoie dans le ballon un très rapide courant de gaz chlorhydrique sec et l'on agite violemment en imprimant au ballon un mouvement vertical alternatif de fréquence 2. La condensation ne tarde pas à s'amorcer, et la température du ballon s'élève peu à peu au point qu'il devient difficile de le tenir à la main. On refroidit par affusion d'eau froide sur la panse. L'opération dure 30 minutes pour les quantités indiquées. Par le repos, le produit se sépare en deux couches; la couche supérieure est décantée, lavée à l'eau, puis à deux ou trois reprises avec de la soude étendue (2), enfin avec de l'eau. On sèche sur du sulfate de sodium anhydre et l'on fractionne dans le vide. On recueille tout d'abord du cumène, puis de 105° à 115° sous 15 mm. une fraction qui contient le chlorure de cumyle. Rectifié, le produit passe à 110° sous 15 mm., à 121° sous 24 mm., à 123° sous 26 mm. Sous la pression normale, le chlorure de cumyle bout vers 228°, mais en se décomposant partiellement, de sorte qu'il faut toujours rectifier sous pression réduite.

Le chlorure de cumyle se présente sous la forme d'un liquide d'odeur nettement plus agréable que celle du chlorure de benzyle. Il est moins lacrymogène que ce dernier, mais je signale qu'il faut éviter soigneusement de s'en répandre sur les mains, car porté par

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 317.

(2) Il est indispensable d'éliminer tout le zinc par des lavages alcalins, sans quoi le chlorure de cumyle, très sensible à l'action de sels tels que $ZnCl^2$, $CaCl^2$, se décompose presque totalement à la rectification.

exemple au contact des paupières, même à l'état de traces, il détermine une douloureuse inflammation avec pleurs ne tarissant pas d'une heure environ.

J'ai déterminé les constantes suivantes :

$$d_4^{21.5} = 1.020, \quad n_D^{21.5} = 1.523. \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 50,51.$$

Calculé pour $C^{10}H^{13}Cl$ avec trois doubles liaisons : $R_m = 50,74$.

Le rendement de la préparation est de 75 pour 100 environ. Le secret de sa réussite réside dans la qualité du chlorure de zinc fondu employé et dans l'agitation. Les agitateurs mécaniques internes usuels, à palettes ou de Witt, agitent insuffisamment ici, de sorte que si l'on ne possède pas de secoueuse à marche rapide, il faut se résigner à agir manuellement, à la cadence indiquée, sans quoi le rendement en chlorure de cumyle s'abaisse extraordinairement.

b) Paracymène à partir du chlorure de cumyle. — On prépare une molécule de chlorure de cumylmagnésium, en suspension dans l'éther anhydre, comme il est indiqué au mémoire III; puis on décompose avec précaution par de l'eau acidulée. On décante la couche éthérée, on lave au bicarbonate de soude, puis à l'eau pure, on sèche sur du chlorure de calcium fondu, on distille l'éther au bain-marie, puis on fractionne le résidu à la colonne Vigreux, sur du sodium.

On recueille 100 gr. environ d'un liquide incolore, mobile, à odeur caractéristique de cymène, bouillant à 175°-176° sous 736 mm.

Il reste dans le ballon à distiller, après élimination du cymène, une huile jaune verdâtre qui se prend par refroidissement en une masse cristalline jaunâtre, sillonnée de veines argentées. C'est du dicumyle.

Analyse du cymène présumé. — Matière, 0gr,2013 ; CO^2, 0gr,6591 ; H^2O, 0gr,1920. — Trouvé : C 0/0, 89.3; H 0/0, 10.6. — Calculé pour $C^{10}H^{14}$: C 0/0, 89.55; H 0/0, 10.45.

On a. en outre : $d_4^{8.5} = 0,868, \quad n_D^{8.5} = 1.501, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 45,44$

Calculé pour $C^{10}H^{14}$ avec trois doubles liaisons : $R_m = 44.78$.

J'ai préparé de plus, pour achever l'identification, le monosulfonate de baryum et la sulfonamide correspondante.

Ces deux composés sont en tout semblables à ceux que donne le cymène naturel dans les mêmes conditions.

Le rendement de la préparation synthétique, que je viens de décrire, atteint 74 pour 100 environ de la théorie, en d'autres termes 1 kilogr. d'alcool isopropylique industriel à 91 pour 100 (petrohol) permet de préparer 825 gr. environ de paracymène. C'est la première synthèse de ce carbure capable de lutter avantageusement comme prix de revient avec le procédé classique de déshydratation du camphre par l'anhydride phosphorique.

Il est fait mention dans la littérature d'un procédé de préparation du cymène, dû à Naudin (1), séduisant au premier abord par le bon marché de la matière première et par le rendement élevé qu'il fournit, puisqu'il consiste à faire absorber, à la température de 25°, une molécule de chlore sec à une molécule de pinène pur, additionné de 4 pour 100 de trichlorure de phosphore. Le rendement atteindrait 75 pour 100. Je n'ai jamais obtenu que de très mauvais rendements par ce procédé. Naudin n'a identifié son carbure que par le point d'ébullition. L'étude de la chloruration du pinène m'a montré (2) que le soi-disant cymène de Naudin était en réalité un mélange fort complexe, assez riche notamment en hydrocamphène $C^{10}H^{18}$. Le procédé de Naudin ne doit donc pas être retenu comme mode de préparation pratique du paracymène. D'ailleurs, personne, à ma connaissance, n'en a fait usage depuis la date déjà éloignée où Naudin l'a fait connaître.

On récupère aujourd'hui, aux Etats-Unis, sous le nom de « spruce turpentine », dans les fabriques de pâtes de bois résineux au bisulfite d'importantes quantités de paracymène. Ce carbure brut est fort bon marché, mais il est si pénible d'en retirer du cymène pur que celui-ci revient au moins aussi cher que mon cymène synthétique, de constitution certaine et de qualité toujours semblable, au lieu qu'avec le cymène du camphre et le cymène américain on n'est jamais certain d'avoir un produit exempt d'isomères ou de terpènes.

IV. — *Sur le paracymène pur.*

K. v. Auwers (3) a attiré dernièrement l'attention sur le fait que les propriétés physiques et notamment les indices de réfraction des carbures de la série benzénique dépendent assez souvent du mode de préparation de ces carbures.

Les écarts semblent particulièrement importants pour le paracymène, ainsi qu'il résulte de l'examen du tableau des constantes de huit échantillons de ce carbure dressé par Auwers, tableau que je reproduis plus loin.

Auwers conclut de ses recherches sur la question que le cymène chimiquement pur reste à préparer. Des trois synthèses nouvelles du paracymène que je viens de décrire, les deux dernières seulement sont à retenir pour la solution du problème posé par Auwers. La première, en effet, qui met en œuvre le sulfate diisopropylique, a fourni trop peu de carbure pour que j'ai pu songer à en donner des constantes. La synthèse au moyen du *p*-bromocumène utilise un produit pur, puisque l'oxydation ne le convertit qu'en acide *p*-bromobenzoïque, sans trace d'isomères, qui abaisseraient consi-

(1) *Bull. Soc. chim.* (2), 1882, t. 37, p. 111.

(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 787 et pli cacheté sur l'action du chlorure de sulfuryle sur le pinène [*Ibid.* (4), 1922, t. 31, p. 1244].

(3) *Lieb. Ann. Ch.*, 1919, t. 419, p. 114; *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 21 et p. 3872 à 3876.

dérablement le point de fusion de l'acide isolé dans l'opération précédente : le cymène obtenu doit donc présenter toutes garanties de pureté.

Lorsqu'on oxyde enfin par le nitrate de plomb (méthode classique de Lauth et Grimaux) le chlorure de cumyle préparé par la méthode de M. G. Blanc, on obtient une aldéhyde pure qui, par oxydation par le nitrate d'argent et la soude, donne un acide identique à l'acide *p*-cuminique, ce qui démontre qu'on a bien affaire au dérivé chlorométhylénique para et rien qu'à lui.

Ici encore, par conséquent, le cymène qu'on en dérive doit être exempt d'isomères.

Pour apporter une troisième contribution à la question, j'ai préparé du *p*-cymène à partir d'un corps facile à obtenir à l'état de pureté, et dont la constitution *p*-cyménique n'est pas douteuse : le thymol.

Je l'ai converti tout d'abord en 3-bromo-*p*-cymène pur par le pentabromure de phosphore (1), puis j'en ai fait le magnésien (2), que j'ai décomposé par l'eau. Le carbure, cinq fois rectifié sur du sodium, bouillait à 175°-176° sous 735 mm. :

$$d_4^9 = 0.866, \qquad n_D^9 = 1.499, \qquad \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 45,36.$$

J'ai ramené à 20° les densités et les indices pour la raie D de mes trois cymènes synthétiques et je les ai portés à la suite dans le tableau d'Auwers dans lequel les numéros d'ordre désignent du cymène préparé synthétiquement ou extrait à partir :

I. de la *p*-méthylacétophénone;
II. de l'aldéhyde *p*-cuminique;
III. du terpinène (WALLACH, *Lieb. Ann. Ch.*, t. **230**, 1885, p. 253);
IV. de l'α-terpinéol (*Ib.*, t. **414**, 1917, p. 210);
V. de (1) $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH{<}^{CH^3}_{CHCl^2}$ (4);
VI. de l'essence de « Ptychotis ajowan »;
VII. de la « spruce turpentine », par WHEELER;
VIII. du camphre;
IX. du *p*-bromocumène;
X. du chlorure de cumyle;
XI. du thymol.

(1) FILETI et CROSA, *Gazz. chim. ital.*, 1886, t. 16, p. 292.
(2) BOGERT et TUTTLE, *Am. chem. Soc.*, 1916, t. 37, p. 1349.

$R_m = 44.78$

	Eb.	d_4^{20}	n_D^{20}	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}$	$M \times n_D^{20}$ Trouvé	Calculé	Differ.
I........	172°	0,859	1,49220	45,29	200,20	199,47	+0,73
II.......	173-175°	0,857	1,49154	45,36	200,10	»	+0,63
III.......	175-176	0,860	1,48989	45,07	199,89	»	+0,42
IV.......	173°	0,857	1,49018	45,29	199,92	»	−0,45
V.......	176	0,858	1,49111	45,26	200,05	»	−0,58
VI......	176	0,857	1,49064	45,27	199,99	»	−0,52
VII......	176-176°5	»	1,4874	»	»	»	+0,13
VIII.....	»	»	<1,489	»	»	»	<0,3
IX.......	175-176	0,859	1,493	45,40	200,02	»	−0,55
X.......	175-176	0,858	1,493	45,44	200,02	»	+0,55
XI.......	175-176	0,857	1,4917	45,36	200,05	»	+0,58

On voit que les différences entre les valeurs trouvées du produit $M \times n_D^{20}$ et la valeur calculée sont remarquablement concordantes pour mes trois carbures synthétiques. De plus, le *p*-cymène préparé à partir du thymol possède exactement les constantes du *p*-cymène obtenu par Auwers en réduisant l'aldéhyde *p*-cuminique chimiquement pure, régénérée de sa semicarbazone.

Auwers considère que les cymènes les plus purs obtenus à ce jour sont ceux que l'on obtient : 1° en traitant le camphre par P^2O^5 ; 2° en purifiant soigneusement le *p*-cymène extrait de la « spruce turpentine » (Wheeler).

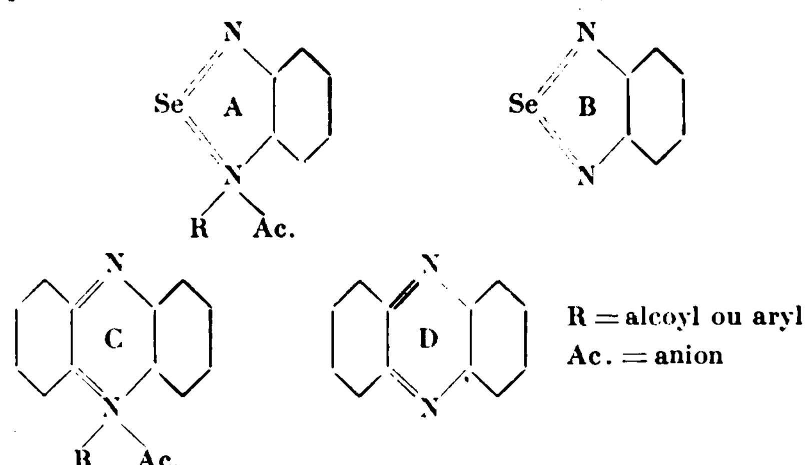
Il base cette appréciation sur le fait que les valeurs $M \times n_D^{20}$ trouvées pour ces deux carbures sont très voisines de la valeur théorique. Mais je le répète, la déshydratation du camphre par P^2O^5 est complexe et il est bien difficile d'éliminer complètement les terpènes du cymène de « spruce turpentine ». Il est très facile, au contraire, de préparer un produit offrant toutes garanties de pureté, à partir du thymol, par la méthode magnésienne. Je proposerai donc d'adopter les valeurs des constantes du *p*-cymène du thymol comme constantes de ce carbure. On trouve alors une exaltation de la réfraction moléculaire notable, égale à +0,58, mais nous allons la retrouver, à de rares exceptions près, dans toute la série *p*-cyménique, comme vont le montrer les mémoires suivants.

Faculté des sciences de Clermont-Ferrand.
Laboratoire de M. le Doyen Chavastelon.

N° 111. — Sur les sels de piasélénazonium ; par M. BATTEGAY et J. VÉCHOT.

(16.5.1925.)

Les sels de piasélénazonium (A) sont des sels de cyclazonium que nous dérivons du piasélénol (B) (1), comme l'on dérive, p. ex., les sels de phénazonium (C) de la phénazine (D). Cette dérivation est justifiée par la similitude de constitution qui trouve son expression dans les formules suivantes :



Le piasélénol incolore constitue d'ailleurs, comme la phénazine, un puissant chromogène. L'aminopiasélénol (2) rouge brun et l'oxypiasélénol (3) jaune brun démontrent d'autre part l'influence des groupes auxochromes amino et oxyhydryle, sur la coloration de ce chromogène.

Les acides minéraux suffisamment concentrés donnent avec le piasélénol non substitué, qui est considéré par Hinsberg (1) comme une substance à propriétés basiques, des dissolutions jaune intense. Diluées avec de l'eau, elles se décolorent et régénèrent le piasélénol presqu'insoluble.

Les sels de l'aminopiasélénol sont également peu stables.

Nous nous sommes posé le problème de trouver des dérivés du piasélénol qui, solubles dans l'eau, sans décomposition, permettent une étude de leur coloration et de leurs propriétés tinctoriales.

De plus il y a lieu d'envisager la possibilité d'un intérêt thérapeutique.

L'observation de Wassermann (4), d'après laquelle les composés organiques séléniés qu'il avait obtenus (par action du sélénocyanure de potassium sur le sel sodique de l'éosine), exercent une

(1) HINSBERG, *D. ch. G.*, t. 22, p. 862.
(2) HINSBERG, *D. ch. G.*, t. 22, p. 2895.
(3) FRIEDLANDER, 1912-1914, t. 11, p. 1126.
(4) D.R.P. 261556.

action chez les animaux sur les cellules du cancer, a suggéré la préparation de nombreux dérivés séléniés.

Nous trouvons ainsi qu'Emil Fischer recherche et isole des piasélénols qui sont solubles dans les alcalis aqueux, contrairement aux produits insolubles de Hinsberg.

Ce sont des dérivés de nature acide, formant des sels alcalins solubles dans l'eau qui, en raison de cette solubilité, sont éventuellement utilisables pour des injections sous-cutanées ou intra-veineuses.

Ces produits de Fischer font l'objet d'un brevet américain appartenant aux établissements v. Fr. Bayer et C[ie], à Elberleld (1).

Emil Fischer a étendu la réaction de Hinsberg aux dérivés hydroxylés, carboxylés et sulfonés des orthodiamines benzéniques et naphtaléniques.

Le brevet mentionne l'oxypiasélénol déjà cité, puis l'acide-2.3-piasélénol-1-carbonique, l'acide-3.4-piasélénol-1-carbonique, l'acide 2.3-piasélénol-4-méthyl-5-amino-1-sulfonique, l'acide 1.2-naphtopiasélénol-5.7-disulfonique (2).

La supposition de l'existence de sels de piasélénazonium basée sur le parallélisme qui les assimile aux sels de phénazonium crée la possibilité d'une autre solution du problème.

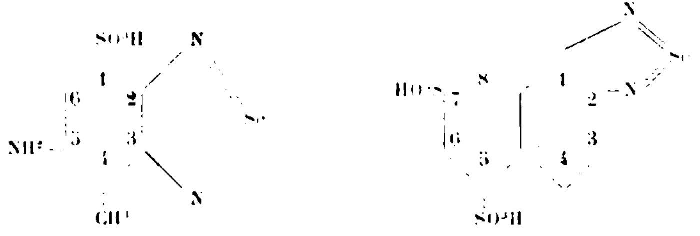
Il s'agit de réaliser un mode d'obtention pour les piasélénols qui assure à l'un des deux atomes d'azote, le passage de la trivalence à la pentavalence, en donnant à la molécule, la nature d'un sel d'azonium.

Hinsberg (3) qui avait déjà fait des efforts dans cet ordre d'idées, essayait d'additionner l'iodure de méthyle sur un homologue du piasélénol, en l'occurrence, le méthylpiasélénol.

Il faisait réagir sur ce dernier de l'iodure de méthyle en tube scellé à 100° pendant plusieurs heures. Il obtenait, dans ces conditions, avec de très mauvais rendements, un composé d'aspect métallique brun, difficilement soluble qu'il appelle iodométhylate de méthylpiasélénol et qu'il suppose identique avec le composé obtenu par ailleurs dans les essais suivants :

(1) A.P. 1074425. Ce même brevet a été pris en Europe sous le nom du D[r] Félix Heinemann, D.R.P. 261412, E.P. 3042, Fr. P. 455148.

(2) La numération employée par Fischer est illustrée par les formules de ces deux derniers dérivés.



Puisque nous n'aurons plus l'occasion de parler de ces composés, nous avons jugé bon de conserver ici la numération de l'auteur, bien qu'elle diffère de celle que nous avons adoptée pour les sels du piasélénazonium, qui est décrite page 1274.

(3) *D. ch. G.* t. 22, p. 865.

En traitant la monométhyl-toluylènediamine à *l'état de base* par l'acide sélénieux en solution aqueuse, il obtint une solution rouge qu'il considère avec une certaine réserve comme contenant la base « hydroxylammonium ». Il en sépara par addition d'acide iodhydrique, des cristaux brun ou bleu noir brillants, qu'il ne put recristalliser que d'une solution d'iodure de potassium. Le produit obtenu indique une proportion d'iode de 69,8 et 70,1 0/0, et l'auteur lui suppose la composition $(C^7H^6N^2SeCH^3)I^3HI$ qui correspondrait à 70,38 0/0 d'iode.

La répétition de ces essais dont les résultats ne sont guère concluants, permet toutefois de confirmer les constatations et les difficultés signalées par l'auteur.

Le nouveau mode d'obtention que nous employons, mène par contre facilement à des dérivés salins de composition bien définie. On condense l'acide sélénieux avec des sels de diphénylamines orthoaminées $\left(C^6H^4<^{NH-C^6H^5}_{NH^2}\right)$. La netteté de la réaction est en général parfaite.

Dans le cas le plus simple, nous mélangeons, en présence d'un léger excès d'acide chlorhydrique, les dissolutions aqueuses du chlorhydrate d'orthoaminodiphénylamine et de l'acide sélénieux. Le mécanisme de la réaction n'est pas douteux :

NH^2 O Se = N Se + $2H^2O$
H + O N
H
C^6H^5 Cl — C^6H^5 Cl

La constitution du sel obtenu peut également être exprimée par les formules suivantes :

N Se N — C^6H^5 Cl   N Se N — C^6H^5 Cl

Une élévation de température accélère la réaction. Le produit qui en résulte se sépare à l'état de cristaux dont la coloration varie, par suite d'un effet d'optique, du jaune au bleu métallique foncé, suivant l'état de dispersion et de division qui dépend des conditions de la cristallisation.

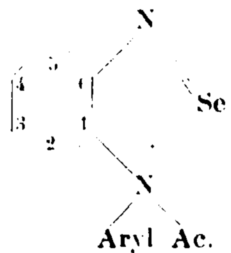
Remarquablement stable, le produit donne des dissolutions aqueuses colorées en jaune. Elles ressemblent aux solutions des

piasélénols simples dans les acides concentrés. On peut en déduire une confirmation pour l'hypothèse de Hinsberg qui y voit des combinaisons salines. Elles résulteraient de l'addition d'une molécule d'acide sur l'un des atomes d'azote dans la molécule du piasélénol.

Dans le perchlorate de piasélénol ($C^6H^4N^2Se.HClO^4$) que nous avons pu séparer et analyser sous forme de magnifiques aiguilles jaune canari, l'atome d'H de l'acide se substituerait au radical aryl de l'azote pentavalent du dérivé sélénié obtenu avec l'orthoaminodiphénylamine.

Le parallélisme qui s'établit ainsi entre les dérivés salins du piasélénol et les sels correspondants de la phénazine et des arylphénazonium, permet de donner aux composés séléniés préparés avec les ortho-aminodiphénylamines, la dénomination de *sels de piasélénazonium*.

Nous avons adopté, pour les dérivés substitués, la nomenclature basée sur la numération où la position 1 est celle qui fixe l'azote pentavalent fondamental et où le deuxième azote occupe la position 6.



Nous avons préparé, entre autres, les dérivés substitués suivants :
Le chlorure de phényl-4-chloropiasélénazonium ;
Le chlorure de phényl-4-nitropiasélénazonium ;
Le chlorure de β-naphtyl-4-nitropiasélénazonium ;
Le chlorure de paraoxyphényl-4-nitropiasélénazonium ;
Le 4-anhydrosulfonate de phénylpiasélénazonium ;
Le 4-anhydrosulfonate de paraoxyphénylpiasélénazonium ;
L'hydroxyde de paraoxyphényl-(4-sulfonate de calcium)-piasélénazonium.

On obtient ces composés en remplaçant dans la réaction qui conduit au terme le plus simple, l'orthoaminodiphénylamine, par ses dérivés substitués, soit dans l'un des noyaux benzéniques, soit dans les deux noyaux.

La majorité des sels de piasélénazonium obtenus, relativement peu solubles dans l'eau froide, s'en séparent magnifiquement cristallisés.

Le produit de condensation avec l'acide diphénylamine-2-amino-4'-oxy-4-sulfonique, $OH.C^6H^4.NH.C^6H^3.NH^2.SO^3H$ forme cependant un sel de piasélénazonium, dont la combinaison calcaire est particulièrement soluble, même dans l'eau froide.

Nous nous en sommes rapportés à la bienveillance de M. le professeur Fourneau de l'Institut Pasteur pour l'examen thérapeutique des différents sels de piasélénazonium préparés. Nous le remercions vivement pour tout l'intérêt qu'il a bien voulu témoigner à nos

recherches. Les résultats obtenus jusqu'à présent n'ont pas été satisfaisants.

Nous adressons également nos plus chaleureux remerciements à M. le professeur Vlès pour le précieux concours qu'il nous a prêté en dirigeant les recherches spectrophotométriques de la présente étude.

Au point de vue chimique nous rappelons la stabilité des sels de piasélénazonium tels quels ainsi qu'en solution aqueuse, notamment en présence d'acide. Les alcalis déclanchent cependant une attitude très particulière.

En ajoutant p. ex. à la dissolution aqueuse du chlorure de phénylpiasélénazonium de la soude ou de l'ammoniaque diluée, on observe, tout d'abord, une forte augmentation de la couleur qui vire au rouge foncé. La solution abandonne en même temps un précipité rouge gélatineux. Coloration et précipité ne sont cependant que très éphémères et disparaissent rapidement. Si l'on n'opère pas avec précaution la liqueur est décolorée aussitôt. Le liquide alcalin renferme alors du sélénite et de l'orthoamidodiphénylamine précipitée.

Nous supposons que le mécanisme de la réaction passe par les phases suivantes:

Le précipité rouge foncé serait dû à la formation intermédiaire de la base hydroxyde d'azonium peu soluble qui correspondrait au composé (I).

(I) N, Se, N, C^6H^5 OH — N, Se-OH, N, C^6H^5 (II)

La grande tendance des bases hydroxyde d'azonium à se transformer en dérivés à azote trivalent, donnerait ensuite lieu à une migration du groupement hydroxyle qui se logerait sur l'atome de Se. Le nouveau terme répondrait à la formule (II).

Ce terme encore instable, se scinderait en donnant de l'orthoaminophénylamine et du sélénite alcalin.

H^2 | O, N, Se-OH, N, H | OH — NH^2, H, N + Se(OH)(=O)(OH)

La liqueur alcaline, avec le précipité d'orthoaminodiphénylamine, régénère d'ailleurs en acidulant, le chlorure de phénylpiasélénazonium. Cette régénération est en parfaite conformité avec les faits signalés.

Le mécanisme chimique envisagé, serait comparable avec celui qui intervient suivant Decker (1) et autres, dans le cas des sels d'alcoylquinolinium. Ces sels donnent également avec des alcalis caustiques passagèrement une base d'azonium avec un azote pentavalent. Très instable, cette base subit une transposition qui crée une amine tertiaire cyclique, un cyclaminol avec un azote qui n'est que trivalent.

Dans le cas de l'anhydrosulfonate de piasélénazonium suivant. l'action des alcalis sur les sels de piasélénazonium présente une allure quelque peu différente :

Les agents basiques faibles et même les alcalis caustiques dilués, produisent une dissolution instantanée et une coloration rouge sang *stable*. Si l'on ajoute à cette dissolution un acide quelconque, l'anhydrosulfonate reprécipite immédiatement.

L'emploi d'alcalis concentrés ou l'action prolongée des alcalis dilués provoque cependant une scission en diphénylamine correspondante et en sélénite, connue dans les autres cas étudiés jusqu'à présent.

Cette stabilité relative, vis-à-vis des alcalis faibles, permet, sans décomposition apparente, le traitement de l'anhydrosulfonate de paraoxyphénylpiasélénazonium, par un lait de carbonate de calcium. Il y a formation d'une liqueur rouge. Elle peut être filtrée et concentrée. La solution rouge sépare alors une substance rouge foncé extrêmement soluble dans l'eau.

Cette substance renferme du calcium, du sélénium et du soufre.

(1) V. Meyer et P. Jacobson, t. 2 (3), p. 927.

Les dosages d'azote, de sélénium et de calcium sont en parfaite concordance avec la formule de l'hydroxyde de piasélénazonium suivant :

```
                      N
                    /   \\
Ca 1/2 SO3 —[C6H3]        Se
                    \\   //
                      N—OH
                       \
                        C6H4-OH
```

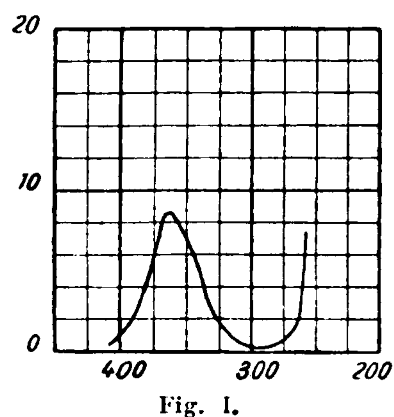


Fig. I.

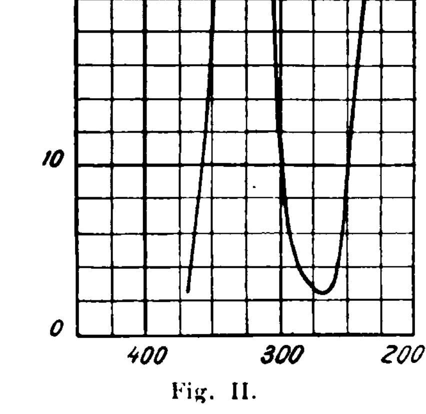


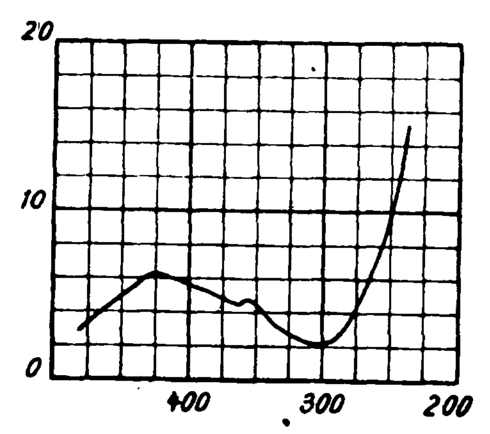
Fig. II.

I. — Absorption dans l'ultraviolet de la phénazine (sol. alcoolique).

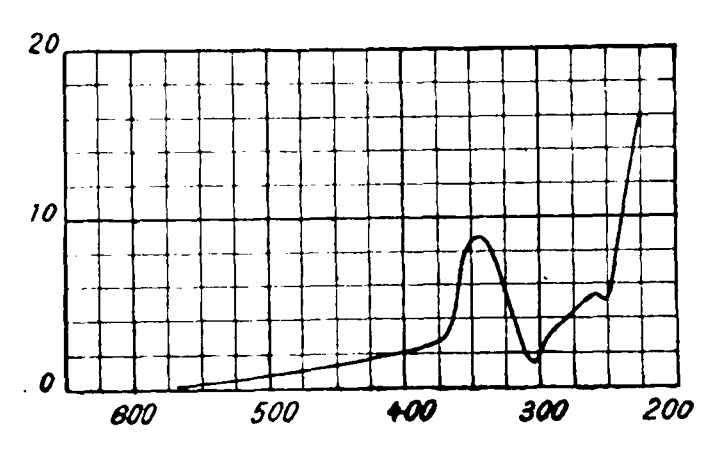
II. — Absorption dans l'ultraviolet du piasélénol (sol. alcoolique).

Les résultats de l'étude spectrophotométrique (1) commandent cependant certaines réserves.

Signalons tout d'abord qu'en solution alcoolique, la phénazine, le piasélénol, et le chlorure de phénylpiasélénazonium présentent dans l'ultraviolet, d'après les graphiques ci-joints (I, II et III) des spectres d'une analogie intéressante.



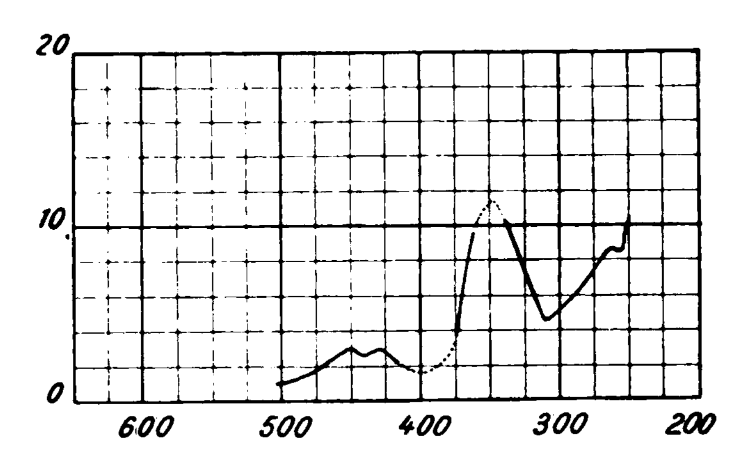
III. — Absorption dans l'ultraviolet du chlorure de phénylpiasélénazonium (sol. alcoolique).



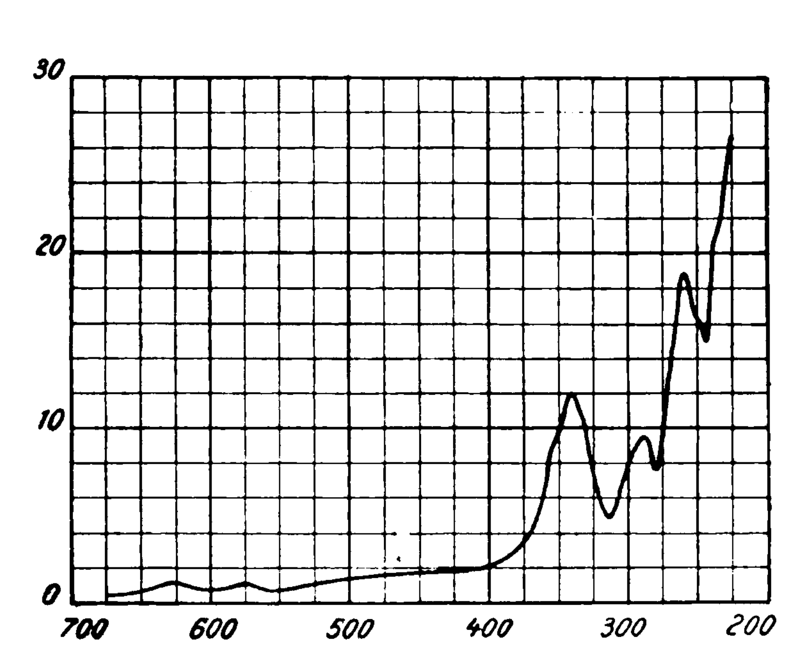
IV. — Absorption du chlorure de phénylpiasélénazonium (sol. aqueuse p_H 2).

En solution aqueuse, le spectre d'absorption du chlorure de phénylpiasélénazonium est quelque peu fonction de la concentration des ions d'H de la solution, c'est-à-dire du p_H. Les variations dans l'absorption se manifestent particulièrement dans le cas de l'anhy-

(1) V. Thèse Jacques Vénot, Paris, 1924, p. 58.



V. — Absorption de l'anhydrosulfonate du paraoxyphénylpiasélénazonium (sol. aqueuse jaune p_H 2).

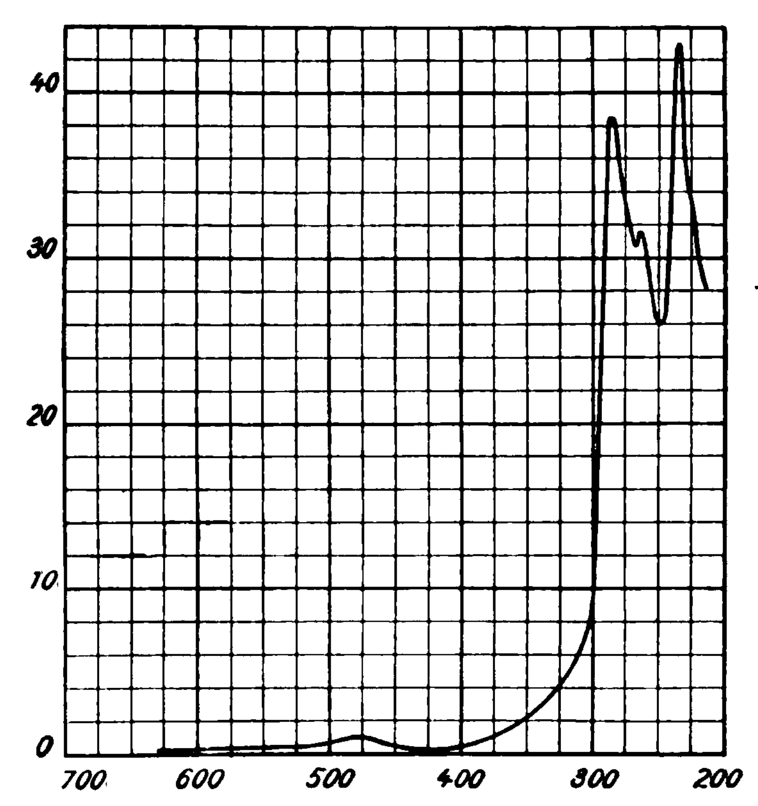


VI. — Absorption de l'anhydrosulfonate du paraoxyphénylpiasélénazonium (sol. aqueuse verte p_H 2).

drosulfonate du paraoxyphénylpiasélénazonium où l'étude sur des solutions p_H 2 s'est encore compliquée du fait que la solution fraîche 1 : 10000 est jaune, mais qu'elle vire au bout de très peu de temps au vert. Cette transformation est accélérée par une élévation de température ou par des radiations ultraviolettes.

Pour un p_H placé entre 5 et 6, nous avons un virage de la couleur au rouge.

Pour p_H 2 les spectres d'une solution fraîche jaune et d'une solu-



VII. — Absorption de l'anhydrosulfonate du paraoxyphénylpiasélénazonium sol. aqueuse rouge p_H 9).

tion verte sont très ressemblants. Il s'agit sans aucun doute de deux substances de la même famille. On pourrait admettre que la solution jaune contient le composé anhydrosulfonate et que celui-ci :

N
SO^2 —
Se
N
O
C^6H^4-OH

Solution jaune.

N
SO^3H—
Se
N
C^6H^4-OH Cl

Solution verte.

sous l'influence des ions d'H (p_H 2) (HCl) se transforme en chlorure.

La solution rouge a été examinée pour un p_H 9 obtenu avec de la soude caustique. Le spectre est alors considérablement modifié. Son aspect diffère complètement de celui du piasélénol ou du chlorure de phénylpiasélenazonium, et il y a tout lieu de supposer une modification moléculaire considérable.

Propriétés tinctoriales des sels d'arylpiasélénazonium.

Les sels d'arylpiasélénazonium que nous avons préparés, se dissolvent dans l'eau en donnant des solutions dont la couleur varie du jaune au rouge.

Pour faire des teintures comparatives sur coton tanné, laine et soie nous avons employé : 0gr,01 de colorant, 150 cc. d'eau, quelques gouttes d'acide acétique à 50 0/0 pour 1 gr. de fibre.

Le coton et la laine sont entrés à tiède. puis la température est élevée jusqu'à l'ébullition que l'on entretient pendant une demi-heure.

La soie est teinte en présence de savon de grès dans un bain dont la température varie de 40 à 90°, température qui est maintenue une demi-heure.

La teinture est suivie d'un rinçage dans l'eau à 40°. La solidité au savon est très faible. Les bains ne sont pas épuisés.

Le composé le plus simple, le chlorure de phénylpiasélénazonium teint le coton tanné, la laine et la soie en un brun pâle légèrement violacé. L'introduction d'un atome de Cl dans le noyau ne modifie pas sensiblement la couleur.

Au contraire, un groupement nitro donne des nuances beaucoup plus jaunes. La couleur est légèrement affaiblie par un groupe sulfonique. La nuance est renforcée par un hydroxyle sans que la tonalité soit grandement modifiée (1).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Perchlorate de piasélénol.

Nous avons signalé dans la partie théorique le mode d'obtention des piasélénols (2).

Si l'on traite une dissolution d'ortho-phénylènediamine dans l'eau ou l'alcool par la quantité équimoléculaire d'une solution d'acide sélénieux, on obtient une substance incolore facilement recristallisable de l'alcool qui donne des solutions incolores.

Le piasélénol ainsi préparé, possède d'après Hinsberg des propriétés basiques auxquelles il attribue la forte coloration jaune qui prend naissance quand on le traite par des acides assez concentrés. Il y a lieu de supposer, en effet, que cette coloration résulte de la formation d'un sel, à moins d'envisager un phénomène d'halochromie en s'appuyant sur la facilité de l'hydrolyse et sur la constatation que les solutions dans le phénol et l'aniline sont aussi nettement jaunes.

Parmi les sels, nous avons réussi à isoler le perchlorate. Dans ce

(1) V. Thèse Jacques Véchot, Paris, 1924.
(2) Hinsberg, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 862.

but, le piasélénol est dissous à 50-60° dans une solution aqueuse concentrée d'acide perchlorique. La solution, fortement colorée en jaune, sépare, par refroidissement, un abondant précipité bien cristallisé.

Les cristaux bien essorés sont colorés en jaune canari. Ils sont immédiatement hydrolysés par l'eau en reformant la base et l'acide perchlorique, que l'on peut doser acidimétriquement dans la solution.

Nous voyons ainsi que la combinaison a eu lieu entre des quantités équimoléculaires de piasélénol et d'acide perchlorique ; nous pouvons donc formuler le composé de la manière suivante, soit comme sel d'azonium, soit comme combinaison bimoléculaire :

N
C^6H^4 Se
N
H ClO^4

N
C^6H^4 Se
$N.HClO^4$

N
C^6H^4 Se
$N.HClO^4$

Dosage d'azote. — Subst., $0^{gr},2364$; volume d'azote, $20^{cc},4$; T 17° ; P. 740 mm. ; soit N 0/0, 9,89. — Calculé pour $C^6H^5O^4N^2ClSe$ (283,75) : N 0/0, 9,87.

Nous appuyant alors sur les considérations développées, nous avons réalisé la synthèse de sels d'azonium stables en étudiant l'action de l'acide sélénieux sur les sels, notamment les chlorhydrates des ortho-aminodiphénylamines. Cette action conduit aux sels d'arylpiasélénazonium.

N
Se
N
C^6H^5 Cl

Chlorure de phénylpiasélénazonium.

On obtient ce composé en ajoutant au chlorhydrate de l'ortho-aminodiphénylamine (1) en dissolution aqueuse, la quantité équimoléculaire d'acide sélénieux également dissous dans l'eau.

Le mélange se colore immédiatement en rouge et abandonne lentement de magnifiques cristaux bleu noir, brillants, d'aspect métallique.

La réaction est accélérée par une élévation de température. Il est avantageux de porter la liqueur mélangée à l'ébullition. Lors du

(1) F. KEHRMANN et E. HAVAS, *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 341.

refroidissement, il se produit avec des solutions quelque peu concentrées, une abondante cristallisation.

$$C_6H_4\begin{cases}N\,|\,H^2 \quad O \\ N\,|\,H \;\; -H\,|\,Cl\,|\;\; O\end{cases}\!\!\!>Se \qquad C_6H_4\begin{cases}N \\ N(C^6H^5)(Cl)\end{cases}\!\!\!>Se + 2H^2O$$

Les cristaux formés sont assez facilement solubles à chaud dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique. peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'éther et les hydrocarbures aromatiques.

Pour l'analyse, nous avons recristallisé de l'alcool et obtenu, suivant les conditions de cristallisation en ce qui concerne la concentration et la vitesse de refroidissement, des cristaux dont la coloration apparente varie du jaune au bleu d'acier; la composition chimique restant toutefois la même.

La formation du produit s'accompagne d'une odeur caractéristique rappelant l'hydrogène sélénié.

Les rendements sont presque ceux de la valeur théorique, si l'on part de produits absolument purs.

La stabilité vis-à-vis de l'action de la chaleur est comparable à celle des piasélénols, mais alors que le piasélénol a un point de fusion net, pour le chlorure de phénylpiasélénazonium on n'observe pas de fusion mais une décomposition à une température de 215° environ.

La solution aqueuse neutre est stable et supporte une ébullition même prolongée. Les acides minéraux n'y produisent pas d'action.

Les agents basiques provoquent un précipité gélatineux rouge sang, remplacé rapidement par la formation d'une substance blanche et cristalline. Elle est constituée par de l'orthoamidodiphénylamine. Abstraction faite de l'hypothèse sur le processus qui intervient dans cette réaction, nous pouvons la représenter par l'équation :

$$C^6H^4\begin{cases}N \\ N(C^6H^5)(Cl)\end{cases}\!\!\!>Se + 3NaOH = C^6H^5NH\text{-}C^6H^4\text{-}NH^2 + NaCl + Na^2SeO^3$$

Les réducteurs acides, comme p. ex. le zinc et l'acide chlorhydrique opèrent une scission qui conduit à l'orthoaminodiphénylamine et au sélénium métallique :

$$C^6H^4\begin{cases}N \\ N(C^6H^5)(Cl)\end{cases}\!\!\!>Se + 2Zn + 4HCl = C^6H^5NH\text{-}C^6H^4\text{-}NH^2\text{-}HCl + Se + 2ZnCl^2$$

Les réducteurs alcalins agissent comme les agents basiques et affectent ensuite le sélénite en donnant un précipité de sélénium à l'état colloïdal et fortement coloré en rouge. Il prend la forme amorphe et noire lorsque sa suspension est maintenue quelque temps à la température du B.-M.

Analyses. — Subst. : 0gr,1632; volume d'azote 13cc,5; T = 21°, P = 753 mm. soit N 0/0, 9.51. — Calculé pour $C^{12}H^{9}N^{2}SeCl$: N 0/0, 9.47. — Subst. : 0gr,2595, Se (1), 0gr,0686 soit Se 0/0 26.43. — Calculé pour $C^{12}H^{9}N^{2}SeCl$: Se 0/0, 26.77. Subst. : 0gr,2642, AgCl 0gr,125 soit Cl 0/0 11.70. — Calculé pour $C^{12}H^{9}N^{2}SeCl$: Cl 0/0, 11.98.

Chlorure de phényl-4-chloropiasélénazonium.

N
Cl—
Se
N
C^6H^5 Cl

Nous condensons 1 mol. d'acide sélénieux en solution aqueuse avec la dissolution d'une mol. de chlorhydrate de *p*-chloro-*o*-amidodiphénylamine.

Cette dernière est préparée par réduction du produit de réaction de l'aniline sur le mononitroparadichlorobenzène (2).

La condensation avec l'acide sélénieux est accélérée en chauffant aux environs de 60°. La liqueur devient brune et sépare, après quelques instants, des cristaux bruns. Ils sont peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Une ébullition prolongée dans l'eau, entraîne une décomposition partielle décelée par la formation du sélénium.

Le produit destiné à l'analyse a été recristallisé de l'alcool.

Les réducteurs acides mènent à la *p*-chloro-*o*-aminodiphénylamine et au sélénium. Les agents basiques donnent la même diphénylamine et du sélénite.

Analyses. — Subst. : 0gr,1637, volume d'azote 12cc,6; T = 23°; P = 741 mm. soit N 0/0, 8.65. — Calculé pour $C^{12}H^{8}N^{2}SeCl^{2}$: N 0/0, 8.48. — Subst. : 0gr,2698; Se 0gr,0638 soit Se 0/0, 23.64. — Calculé pour $C^{12}H^{8}N^{2}SeCl^{2}$: Se 0/0, 23.93.

Chlorure de phényl-4-nitropiasélénazonium.

N
O^2N
Se
N
C^6H^5 Cl

(1) H. Bauer, *D. ch. G.*, 1915, t. 48, p. 507.
(2) Ullmann, *Ann. Chem.*, 1904, t. 332, p. 94.

Les quantités équimoléculaires d'acide sélénieux et de chlorhydrate de la *p*-nitro-*o*-amidodiphénylamine mélangées en solution aqueuse, donnent une liqueur rouge qui, légèrement chauffée, abandonne des cristaux d'aspect bleu métallique. Il s'agit du chlorhydrate de phényl-4-nitropiasélénazonium, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'acide acétique glacial mais insoluble dans l'éther.

Le produit recristallisé de l'alcool se présente à l'état de petits cristaux orangé-rouge ou sous forme de fines aiguilles colorées en bleu. Cette différence de coloration provient d'un effet d'optique et dépend de l'état de division.

Les réducteurs acides scindent le produit en *p*-nitro-*o*-aminodiphénylamine et sélénium métallique.

Les agents basiques conduisent à l'amine et au sélénite.

Analyses. — Subst. : 0gr,1516, volume d'azote 16 cc.; T = 18°, P = 742 mm. soit N 0/0, 12.09. — Calculé pour $C^{12}H^{8}N^{3}O^{2}SeCl$, N 0/0, 12.33. — Subst. : 0gr,2818 Se; 0gr,065 soit Se 0/0, 23.07. — Calculé pour $C^{12}H^{8}N^{3}O^{2}SeCl$: Se 0/0, 23.20.

L'essai de transformer par réduction le sel de phényl-nitro-piasélénazonium en dérivé aminé provoque toujours une décomposition complète. Nous avons tenté, sans plus de succès, de préparer le sel de l'amido-piasélénazonium correspondant par condensation de l'acide sélénieux avec le chlorhydrate de la *p*-*o*-diamidodiphénylamine (1).

Cette condensation présente une allure particulière. On voit apparaître instantanément une coloration rouge sang puis peu à peu un précipité noir amorphe.

Ce précipité, peu soluble dans l'eau et l'alcool, n'en peut être recristallisé.

La réaction opérée dans l'acide acétique, conduit, de même, à ce produit amorphe. Divers dosages d'azote ne donnent aucune concordance sauf sur ce point que la proportion d'azote est toujours trop faible.

Les résultats des dosages de sélénium ne concordent pas davantage. Ils montrent la présence de sélénium dans le précipité, mais toujours en proportion trop forte.

Une solution aqueuse montre les réactions caractéristiques des sels de piasélénazonium, notamment la réaction particulièrement sensible avec les alcalis dilués. Il y a formation du précipité rouge gélatineux et peu soluble, qui se décompose et conduit à l'amine et à l'acide sélénieux.

Si l'on peut admettre que le chlorure de phényl-4-aminopiasélénazonium s'est formé, tous les essais de l'isoler, par cette voie, ont échoué.

L'éventualité de préparer ce sel en passant par la *p*-*o*-diamidodiphénylamine convenablement acylée se heurte à d'autres difficultés. Elles résident une fois dans le fait que la réduction *partielle* de la

(1) Nietzki et Almenraeder, *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 2971.

p.o-dinitrodiphénylamine porte toujours d'abord sur le groupe NO^2 en ortho (1), et ensuite que le produit de monobenzoylation de la diamidodiphénylamine ne réagit ni avec l'acide sélénieux ni avec la phénanthrènequinone. Il est fusible à 213/214°, et la teneur en azote correspond bien à une monobenzoyldiamidodiphénylamine. Elle ne peut répondre dans ces conditions qu'à la *p*-amino-*o*-benzoylaminodiphénylamine.

Analyse. — Subst. : 0gr,2193, volume d'azote, 25cc,8; T = 16°, P = 749 mm. soit N 0/0, 13.69. — Calculé pour $C^{19}H^{17}ON^3$: N 0/0, 13.87.

L'obtention d'un sel de *diméthylamidopiasélénazonium*, au moyen de l'acide diphénylamine-4-diméthylamido-2-amido-4-sulfonique, n'a également pas réussi.

Nous avions préparé cet acide par réduction du composé nitré correspondant qui résulte de la condensation du 1-chloro-2-nitrobenzènesulfonate de soude avec le sulfate neutre de la diméthylparaphénylènediamine.

La condensation est exécutée en milieu alcoolique et en chauffant au reflux, en présence de la quantité de soude nécessaire, pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé. Nous avons séparé ainsi le sulfonate sodique qui est beaucoup moins soluble dans l'alcool que l'acide. La séparation devient complète en ajoutant un peu d'éther.

Par recristallisation de l'alcool, on obtient des paillettes rouge-orangé très solubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le produit s'oxyde à l'air.

Analyse. — Subst. : 0gr,1694, volume d'azote, 17cc,4; T = 20°, P = 743 mm. soit N 0/0, 11,7. — Calculé pour $C^{14}H^{16}O^3N^3SNa$: N 0/0, 11.69.

Lors de la réduction avec du zinc et de l'acide chlorhydrique on arrive à une solution limpide et incolore, qui contient le dérivé aminé, mais qui s'oxyde de suite en se colorant en bleu.

Sans l'isoler pour cette raison, nous avons versé la solution filtrée qui contient le chlorhydrate, dans la solution d'acide sélénieux. A chaud comme à froid, il y a encore forte coloration bleue, sans pouvoir saisir le produit de condensation sélénié.

Chlorure de β-naphtyl-4-nitropiasélénazonium.

N
O^2N Se
N
β $C^{10}H^7$ Cl

La *p*-nitro-*o*-amido-phényl-β-naphtylamine préparée d'après les

(1) *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 589.

indications de Heim (1) en remplaçant le sulfure d'ammonium par du sulfure de sodium, est dissoute dans l'acide acétique glacial puis additionnée d'acide chlorhydrique concentré et de la quantité calculée d'acide sélénieux. On chauffe à l'ébullition. De magnifiques cristaux brun vert se séparent au refroidissement.

Le produit préparé dans ces conditions retient une molécule d'acide acétique qui peut être enlevée par un séchage prolongé à 130°. Exempt d'acide acétique, il présente une coloration brune presque noire.

Il est soluble dans l'eau (peu à froid, mieux à chaud), l'alcool et l'acide acétique glacial, mais insoluble dans l'éther.

Le produit montre les mêmes réactions que le chlorure de phényl-4-nitropiasélénazonium, notamment avec les alcalis qui conduisent à la *p*-nitro-*o*-amidophényl-β-naphtylamine et au sélénite en passant intermédiairement par le précipité rouge.

Dosage d'azote du composé avec acide acétique. — $C^{16}H^{10}O^2N^3ClSe$ + CH^3COOH. Poids moléculaire 450.89. — Subst. : 0gr,146, volume d'azote, 12cc,2 ; T = 22°, P = 714 mm, soit N 0/0, 9.46. — Calculé pour $C^{18}H^{14}O^4N^3ClSe$: N 0/0, 9.32.

Dosage d'azote du composé : $C^{16}H^{10}O^2N^3ClSe$. Poids moléculaire 390,85. — Subst. : 0gr,1574, volume d'azote, 15cc,2; T = 22°; P = 744 mm. soit N 0/0, 10.93. — Calculé pour $C^{16}H^{10}O^2N^3ClSe$: N 0/0, 10.75. — Subst. : 0gr,198; 0gr,0398 Se soit Se 0/0, 20.10. — Calculé pour $C^{16}H^{10}O^2N^3ClSe$: Se 0/0, 20.26.

Nous avons préparé la *p.o*-diamidophényl-β-naphtylamine par réduction totale de la *p.o*-dinitrophényl-β-naphtylamine à l'aide du fer et de l'acide chlorhydrique. Il est intéressant de remarquer que le chlorhydrate de cette amine réagit comme le chlorhydrate de la *p.o*-diaminodiphénylamine, c'est-à-dire conduit à un produit amorphe contenant seulement en partie le chlorure d'arylpiasélénazonium.

Chlorure de paraoxyphényl-4-nitropiasélénazonium.

N
O^2N Se
N
$OH-C^6H^4$ Cl

Dans le but d'introduire un substituant oxhydryle dans le groupement phényle fixé à l'azote pentavalent fondamental, nous avons préparé l'o.*p*-dinitro-*p*'-oxydiphénylamine par condensation du chlorodinitrobenzène sur le paraminophénol d'après Nietzki et Almen-

(1) *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 589.

räder (1). Une réduction partielle conduit à l'*o*-amino-*p*-nitro-*p'*-oxy-diphénylamine (2).

La solution aqueuse du chlorhydrate de cette amine a été traitée par la quantité calculée d'acide sélénieux : la réaction se passe normalement et est favorisée par une élévation de température. La solution se colore en rouge brun. Le chlorure de paraoxyphényl-4-nitropiasélénazonium se sépare sous forme cristalline.

Ce dérivé est soluble dans l'eau, l'alcool et insoluble dans l'éther. Recristallisé il se présente sous forme de beaux cristaux, colorés en brun orangé. Il montre les réactions caractéristiques étudiées pour les sels de piasélénazoniums décrits précédemment, en particulier, la sensibilité vis-à-vis des alcalis.

Analyses. Subst. : 0gr,1074, volume d'azote, 10cc,8; T = 17°; P = 750 mm. soit N 0/0, 11.79. — Calculé pour $C^{12}H^{9}O^{3}N^{3}ClSe$: N 0/0, 11.78. — Subst. : 0gr,266, Se; 0gr,0588 soit Se 0/0, 22.10. — Calculé pour $C^{12}H^{9}O^{3}N^{3}ClSe$: Se 0/0, 22.20.

Anhydrosulfonate de phénylpiasélénazonium.

N
O^2S
Se
$N-C^6H^5$
O

Les sels de phénylpiasélénazonium n'étant en général que relativement peu solubles dans l'eau froide, nous avons cherché à augmenter la solubilité, par la synthèse de composés ayant un groupement sulfonique dans le noyau benzénique. Dans ce but, nous avons préparé d'après Paul Fischer (3), l'acide diphénylamine-2-nitro-4-sulfonique. On l'obtient par condensation de l'aniline sur l'acide benzène-1-chloro-2-nitro-4-sulfonique.

Après réduction en acide diphénylamine-2-amino-4-sulfonique, par la méthode de Claisen, d'après Gabriel (4), nous condensons le chlorhydrate de cette amine avec l'acide sélénieux en quantité calculée. La coloration vire au rouge brun, et il y a précipitation d'un produit brun vert.

Malgré la présence d'un groupement sulfonique, le produit formé est peu soluble dans l'eau froide. Il est vrai qu'en décomposant ce

(1) *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 2973.
(2) *C. R.*, 1902, t. 1, p. 417; *C. R.*, 1902, t. 1, p. 1284; *C. R.*, 1903, t. 2, p. 814, D. R. P. 128087, D. R. P. 131468, D. R. P. 144157.
(3) *D. ch. G.*, 1891, t. 24, p. 3791.
(4) *D. ch. G.*, t. 12, p. 1916; t. 13, p. 2126; t. 15, p. 2294; t. 24, p. 3193.

composé par la soude suivant le processus de réaction déjà signalé à plusieurs reprises et en recherchant l'anion chlore dans la solution, on constate son absence. Cette constatation incite à considérer le groupement sulfonique comme engendrant un sel interne qui répondrait à la formule d'un anhydrosulfonate de l'équation suivante. Elle est appuyée d'ailleurs par les dosages d'azote de soufre et de sélénium.

HO^3S — N | H^2 O | + Se → N | H | H | Cl | O | — C^6H^5

O^2S — N — Se + $2H^2O$ + HCl — N-C^6H^5 — O

Une suspension de carbonate de calcium dans l'eau réagit sur cet anhydrosulfonate de phénylpiasélénazonium en donnant à l'ébullition une solution fortement colorée en rouge.

Il y a tout lieu d'admettre la présence d'un composé hydroxyde d'azonium constitué de la manière suivante :

$\frac{Ca}{2}$ O^3S — N — Se — N — C^6H^5 OH

Cependant, si nous concentrons cette solution, il y a décomposition et nous isolons un produit très peu coloré qui, à l'analyse, a été identifié comme étant le sel calcique de l'acide diphénylamine-2-amino-4-sulfonique.

Analyse. — Subst. : 0^{gr},196, volume d'azote 14 cc. ; T = 21° ; P = 740 mm. soit N 0/0, 8.07. — Calculé pour $C^{12}H^8O^3N^2SSe$: N 0/0, 8.25. — Subst. : 0^{gr},2824, 0^{gr},0644 Se soit, Se 0/0 22.80. — Calculé pour $C^{12}H^8O^3N^4SSe$: Se 0/0, 23.33. — Subst. : 0^{gr},2824, 0^{gr},1998 $BaSO^4$, soit S 0/0, 9.72. — Calculé pour $C^{12}H^8O^3N^4SSe$, S 0/0, 9.45.

Anhydrosulfonate de paraoxyphénylpiasélénazonium.

L'obtention de cet anhydrosulfonate de phénylpiasélénazonium hydroxylé nécessite la préparation préalable de l'acide dipbénylamine-4'-oxy-2-nitro-4-sulfonique que nous réalisons par l'action du *p*-amidophénol sur l'acide chloro-1-nitro-2-benzène-4-sulfonique. Des quantités équimoléculaires de ces deux composés dissous dans l'alcool dilué, sont chauffés environ 15 h. au reflux, en présence d'acétate de soude. Le produit de condensation se sépare, à la suite de concentrations progressives, sous forme d'aiguilles incolores et transparentes, très facilement solubles dans l'eau et l'alcool. L'alcali produit des sulfonates solubles et colorés fortement en jaune.

Analyse. — Subst.: $0^{gr},267$, volume d'azote $21^{cc},8$; T = 18°; P = 743 mm. soit N 0/0, 9.86. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^{6}N^{2}S$: N 0/0, 9.03.

Par réduction de ce composé nitré au moyen de fer ou de zinc et d'acide chlorhydrique, on obtient le dérivé aminé qui est très oxydable et rapidement détérioré.

Le produit soumis au dosage d'azote se présentait sous forme de cristaux légèrement colorés en gris.

Analyse. — Subst. : $0^{gr},2564$, volume d'azote, $21^{cc},8$; T = 18°; P = 743 mm. soit N 0/0, 9.75. — Calculé pour $C^{12}H^{12}O^{4}N^{2}S$: N 0/0, 10.0.

Pour la préparation du sel de piasélénazonium, il importe d'opérer sur un dérivé aminé pur. Nous empêchons sa décomposition facile, en employant directement la liqueur de réduction acide, sans isoler le composé aminé. Après la réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique, nous filtrons et introduisons le filtrat dans la dissolution aqueuse concentrée et chaude d'acide sélénieux.

La réaction est instantanée. La liqueur prend une coloration rouge sang et peu à peu se séparent des cristaux colorés en rouge. Ils sont exempts de chlore et répondent par conséquent, sans aucun doute, à un anhydrosulfonate interne comme l'exemple précédent.

Le produit pur se présente sous forme de paillettes rouge orange. Elles sont un peu solubles dans l'eau et l'alcool et peuvent en être recristallisées.

Analyses. — Subst. : $0^{gr},1246$, volume d'azote, $8^{cc},3$; T = 19° ; P = 764 mm. soit N 0/0, 7.82. — Calculé pour $C^{12}H^{8}O^{4}N^{2}SSe$: N 0/0, 7.88. — Subst. : $0^{gr},2028$; Se, $0^{gr},0436$ soit Se 0/0, 21.50. — Calculé pour $C^{12}H^{8}O^{4}N^{2}SSe$, Se 0/0, 22.29. — Subst. : $0^{gr},2028$; $BaSO^{4}$, $0^{gr},1348$ soit S 0/0, 9.13. — Calculé S 0/0, 9.02.

L'action des alcalis sur l'anhydrosulfonate du paraoxyphénylpiasélénazonium est remarquable.

Avec les agents basiques faibles et même avec les alcalis caustiques dilués, il y a dissolution instantanée avec coloration rouge sang; si l'on acidule avec un acide quelconque, l'anhydrosulfonate reprécipite immédiatement. Nous supposons la formation d'un sulfonate métallique de la base hydroxyde d'azonium.

L'action prolongée des alcalis ou l'emploi des alcalis caustiques concentrés provoquent cependant la décomposition habituelle en régénérant le dérivé de diphénylamine employé et du sélénite alcalin.

La résistance de l'anhydrosulfonate de paraoxyphénylpiasélénazonium vis-à-vis des agents basiques permet un traitement en milieu aqueux, sans décomposition apparente, avec du carbonate de calcium. La liqueur prend une coloration rouge sang. En séparant, par filtration, l'excès de craie, on isole, par concentration du filtrat, une substance rouge foncé. Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther, mais extrêmement soluble dans l'eau, elle régénère avec les acides le sel de piasélénazonium initial.

L'analyse y décèle les éléments du Ca, Se et S dans les proportions qui correspondent au sulfonate calcique de l'hydroxyde de paraoxyphénylpiasélénazonium.

$$\frac{Ca}{2}\ SO^3- \ (\text{noyau benzénique}) \ N = Se = N(OH)(C^6H^4\text{-}OH)$$

Analyses. — Subst. : 0gr,2978, volume d'azote, 18cc,2; T = 19; P = 744 mm. soit N 0/0, 6.99. — Calculé pour $C^{12}H^{9}O^{5}N^{2}SeSCa$ 1/2 : N 0/0, 7.14. — Subst. : 0gr,2502; Se, 0gr,052 soit Se 0/0 20.78. — Calculé pour $C^{12}H^{9}O^{5}N^{2}SeSCa$ 1/2, Se 0/0, 20.19. — Subst. : 0gr,2846; CaO, 0gr,0202, soit Ca 0/0, 5.07. — Calculé pour $C^{12}H^{9}N^{23}O^{5}SeSCa$ 1/2, Ca 0/0, 5.10.

N° 112. — Méthode rapide pour le dosage des phosphates; par MM. Robert F. LE GUYON et Raoul M. MAY.

(24.7.1925).

On sait depuis longtemps que le nitrate d'argent précipite les phosphates solubles à l'état de phosphate d'argent, jaune, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique. Perrot (1881) (1) le premier proposa une méthode de dosage basée sur cette réaction. Il précipitait les phosphates par le nitrate d'argent en présence d'acide acétique et titrait l'excès d'argent par NaCl. Holleman (1894) (2) transformait l'acide phosphorique ou les phosphates mono-métalliques en phosphates di-métalliques, par la soude, et précipitait par le nitrate d'argent en présence d'acétate de soude. L'excès d'ar-

(1) PERROT (E.), 1881, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, t. 93, p. 495.
(2) HOLLEMAN (A. F.), 1894, *Zeits. anal. Chem.*, Bd. 33, S. 185.

gent était titré par la méthode de Volhard. Liebermann (1909) (1) versait un excès de nitrate d'argent en présence d'un grand excès d'acide nitrique, qu'il neutralisait avec de l'eau ammoniacale, en présence de papier de tournesol. Il titrait l'excès d'argent par la méthode de Volhard. Wilkie (1910) (2) modifia la méthode de Holleman en neutralisant l'acide phosphorique ou sa solution dans l'acide nitrique, par la soude, avec la phénolphtaléine comme indicateur. Il versait un excès de nitrate d'argent et de la soude diluée jusqu'à coloration rose faible. Il ajoutait 2 cc. d'acide sulfurique et titrait l'excès d'argent par la méthode de Volhard. Koltoff (1922) (3) préfère neutraliser en présence de rouge de phénol, ou de jaune de diméthyle.

Ces différents modes opératoires sont basés sur l'équation classique :

$$PO^4Na^2H + 3NO^3Ag = PO^4Ag^3 + 2NO^3Na + NO^3H$$

qui peut être exprimée en ions :

$$(PO^4H)^{--} + (3Ag)^+ \rightleftarrows (PO^4Ag^3) + (H)^+ \searrow$$

C'est l'ion H^+ qui dissout une partie du phosphate d'argent formé et explique la réaction limitée ci-dessus. La méthode de Holleman permet d'éviter cet inconvénient, en opérant en présence d'un léger excès d'acétate de soude.

Rosin (1911) (4) à la suite de longues recherches, a été conduit à expliquer la réaction d'après l'équation :

$$3PO^4Na^2H + 6NO^3Ag = 2PO^4Ag^3 + 6NO^3Na + PO^4H^3$$

Il neutralise l'acide phosphorique libéré par l'oxyde de zinc, et le phosphate de zinc formé donne sous l'action du nitrate d'argent du phosphate d'argent et du nitrate de zinc. Bury (1922) (5) a modifié la méthode de Rosin en remplaçant ZnO par le Borax.

Quelle que soit l'équation qui corresponde à la réalité dans l'explication de cette réaction, l'addition d'acétate de soude en léger excès élimine les ions H^+ produits dans l'une ou l'autre des réactions.

Qu'il s'agisse d'acide nitrique ou d'acide phosphorique formé, l'acétate de soude oblige l'ion H^+ à s'unir à l'ion acétique $(CH^3CO^2)^-$. L'acide acétique n'est que faiblement ionisé et cette ionisation se trouve être très réduite par l'excès d'acétate de soude. Dans ces conditions la réaction, qui est d'abord limitée, finit par devenir directe, tous les ions $(PO^4)^{---}$ étant précipités à l'état de PO^4Ag^3.

Dans une récente communication, l'un de nous (6) a exposé le

(1) Liebermann (P. v.), 1909, *Biochem. Zeits.*, Bd. **18**, S. 44.
(2) Wilkie (J. M.), 1910, *J. Soc. Chem. Ind.* vol. **29**, p. 794.
(3) Koltoff (I. M.), 1922, *Pharm. Weekblad*, Bd. **59**, S. 205. Cité d'après *Chem. Abstracts*, vol. **16**, p. 1517.
(4) Rosin (J.), 1911, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, vol. **33**, p. 1099.
(5) Bury (F.), 1922, *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. **41**, p. 352.
(6) Le Guyon (R. F.). Sous presse. Phosphates urinaires, in 7e série des travaux annuels de l'Hôpital d'Urologie. Paris, Baillière.

principe général d'une nouvelle méthode de dosage par différence des chlorures et des phosphates précipités par un excès de nitrate d'argent, avec essai d'application aux urines cathétérisées. Ce travail nous a amené à étudier le dosage des phosphates minéraux seuls en solution. Baxter et Jones (1910) (2), au sujet de la détermination du poids atomique du phosphore, ont montré que PO^4Ag^3 avait une composition toujours constante. Nous basant sur ce fait, nous avons modifié la méthode de Holleman, en dosant le phosphate d'argent recueilli sur le filtre, au lieu de doser l'excès de nitrate d'argent comme les précédents auteurs. Voici le mode opératoire que nous avons adopté.

On précipite par un excès d'une solution *n*/10 de nitrate d'argent en présence d'un léger excès d'une solution saturée d'acétate de soude, les phosphates contenus dans la solution. Le précipité est alors essoré sur un « filtre de G. Bertrand pour le dosage des sucres », les différentes couches d'amiante étant préparées avec soin. Le précipité est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour entraîner l'excès de nitrate d'argent. Le filtrat est mis à part. Le phosphate d'argent est alors dissous sur le filtre par de l'acide nitrique concentré, et recueilli dans un verre à pied. On dose alors le nitrate d'argent qui avait précipité les phosphates, par la méthode de Volhard, avec une solution de sulfocyanure d'ammonium *n*/10. Sachant que 1 cc. de $AgNO^3$ *n*/10 correspond à 0gr,0023664 de P^2O^5, on n'a plus qu'à multiplier le nombre de cc. de $CNSNH^4$ trouvé, correspondant au $AgNO^3$, par ce chiffre, puis par $1000/x$ pour avoir la teneur par litre en P^2O^5, x étant la prise d'essai de la solution de phosphates.

On peut doser de même l'excès de NO^3Ag employé, et mis à part avec le premier filtrat, par la méthode de Volhard. Ce chiffre donne par différence la quantité de NO^3Ag qui avait été nécessaire pour précipiter les phosphates, et peut ainsi servir de contrôle. Dans le cas où des chlorures se trouvent simultanément avec les phosphates, on obtient d'abord un précipité blanc de AgCl, puis un précipité jaune de PO^4Ag^3. Le chlorure d'argent étant insoluble dans l'acide nitrique, reste sur le filtre.

Cette méthode permet de doser rapidement les phosphates seuls en solution, ou en présence de chlorures. Pour les quantités de l'ordre de 0gr,05 de P^2O^5 on a avantage à employer des solutions de NO^3Ag et $CNSNH^4$ *n*/100.

Nous poursuivons l'application de cette méthode à l'urine, sang et autres liquides biologiques.

Résumé. — Les auteurs précipitent les phosphates en solution par un excès de nitrate d'argent, en présence d'un léger excès d'acétate de soude. Le précipité de phosphate d'argent est essoré, lavé, puis repris par de l'acide nitrique concentré. On dose alors dans cette solution le nitrate d'argent qui avait précipité les phosphates, par la méthode de Volhard. Cette méthode diffère des méthodes semblables en ce que c'est le nitrate d'argent, qui avait précipité les phosphates, et non l'excès de nitrate d'argent, qui est dosé.

(1) Baxter (G. P.), and Jones (G.), 1910, *Chem. News*, vol. 101, p. 161.

N° 113. — Sur l'analyse de quelques minerais de lithium; par MM. A. GUNTZ et F. BENOIT.

(9.7.1925.)

Ayant eu l'occasion d'étudier quelques minerais lithinifères, nous avons pu remarquer combien les méthodes usuelles de dosage étaient difficiles à employer, aussi nous croyons devoir indiquer brièvement comment nous avons opéré pour avoir des résultats exacts.

Minerais silicatés. — Silice.

Si l'on dose de la manière habituelle par désagrégation aux fondants alcalins et double insolubilisation à 105°, les chiffres obtenus sont toujours trop faibles, à cause de la perte, lorsque le minerai est fluoré, d'un peu de silice pendant l'insolubilisation : pour éviter cette perte, nous avons opéré de la manière suivante :

Le produit de désagrégation de 1 gr. de minerai par les fondants alcalins ou mieux par la potasse, repris par l'eau est mis à bouillir avec du carbonate d'ammoniaque, puis filtré. On précipite ainsi la silice, l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, le fluor passe dans le filtrat; cette solution additionnée de 2 gr. d'oxyde de zinc dissous dans l'ammoniaque est mise à bouillir jusqu'à disparition complète de l'odeur d'ammoniaque. L'oxyde de zinc précipite, entraînant avec lui les dernières traces de silice. Les deux précipités sont alors dissous dans HCl 1/1 bouillant; la silice est insolubilisée par 2 évaporations à sec comme d'habitude.

L'analyse de deux échantillons différents de mica lithinifère fluoré nous a donné les résultats suivants :

		1er échantillon F 0/0 3.44		2e échantillon F 0/0 2.85	
1re Méthode habituelle ..	SiO^2	49,73 49,87	49,80	50,29 50,20	50,24
2e Méthode employée ...	SiO^2	50,41 50,31	50,36	50,64 50,71	50,67

On voit que la perte en silice est d'environ 1mgr,5 par 10 mgr. de fluor.

L'alumine, l'oxyde de fer, de manganèse, la chaux, l'acide phosphorique se dosent comme d'habitude. Le fluor s'obtient en fondant le minerai avec de la potasse caustique, il est transformé ainsi en fluosilicate de potasse que l'on titre avec une solution de KOH $n/5$.

Pour la technique opératoire nous renvoyons au travail de M. Travers (*C. R.*, 1921, t. **173**, p. 714).

L'eau ne peut se doser par simple calcination du produit, les vapeurs étant toujours acides par suite du départ simultané de HF. Il faut pour avoir un dosage correct ajouter, avant la calcination, de 2 à 3 gr. de chaux vive par gramme de minerai. On peut remarquer que dans la calcination de mica lithinifère, la couleur violette du composé due probablement à un fluorure double $MnF^3 nMF$ devient rose, par suite du départ d'acide fluorhydrique et de la formation de silicate de manganèse. Nous avons dosé les alcalis de la manière suivante :

Après avoir éliminé la silice par le mélange d'acide sulfurique, et fluorhydrique, les sulfates obtenus sont calcinés pendant une 1/2 h. au petit rouge, de manière à transformer la majeure partie du sulfate d'alumine en sulfate basique insoluble Cette opération a pour but d'éliminer la majeure partie de l'alumine qui retient énergiquement, lorsqu'elle est précipitée par l'ammoniaque, les alcalis et nécessite un lavage long et fastidieux. On reprend par l'eau additionnée d'eau oxygénée et légèrement ammoniacale puis on porte 10 min. à l'ébullition.

Les oxydes sont filtrés et lavés sommairement et le précipité séché à l'étuve. On le met ensuite en suspension dans l'eau bouillaute pendant 1/4 d'heure; finalement on filtre et lave à fond. La somme des deux filtrats contient la totalité des sulfates alcalins. On évapore à sec en capsule de platine après addition d'un peu de $C^2O^4Am^2$; on chasse doucement les sels ammoniacaux et après calcination on pèse les sulfates.

Après reprise par l'eau et filtration s'il y a lieu, on précipite le lithium par du fluorure d'ammonium ammoniacal, de composition suivante :

NH^4F........................	20 gr.
NH^4OH........................	10 cc.
H^2O........................	100 cc.

On laisse déposer le LiF précipité, on lave avec du fluorure d'ammonium étendu; le total de filtrat ne doit pas dépasser, si l'opération est bien conduite, de 20 à 25 cc.

Le fluorure de lithium est filtré, séché, calciné au petit rouge puis pesé. On peut vérifier sa pureté en le transformant en sulfate de lithine. Le rapport théorique $\frac{SO^4Li^2}{2\,LiF}$ ne doit pas être plus petit que 2,06, sinon ce serait l'indice qu'on a laissé du potassium ou du sodium dans le fluorure. On évapore à sec ensuite les eaux de lavages additionnées d'un peu d'acide sulfurique étendu, on calcine le mélange $SO^4Na^2 + SO^4K^2$ que l'on pèse.

On reprend par quelques centimètres cubes d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition et l'on ajoute goutte à goutte une solution de $BaCl^2$ à 5 0/0 jusqu'à cessation de précipité; on laisse reposer à chaud 1 ou 2 heures et filtre $BaSO^4$ que l'on pèse, ce qui donne, avec le poids des deux sulfates alcalins un contrôle des teneurs en Na^2O et K^2O.

Le filtrat du sulfate de baryum est évaporé à sec en capsule de platine à plusieurs reprises avec $HClO^4$ jusqu'à élimination complète de HCl, on reprend finalement par l'alcool à 80° qui dissout $Ba(ClO^4)^2$ et $NaClO^4$; on pèse en creuset de Gooch le $KClO^4$ resté insoluble. Dans le filtrat l'alcool est chassé par évaporation, on précipite $Ba(ClO^4)^2$ par SO^4H^2. La solution filtrée, évaporée à sec est calcinée; on pèse enfin SO^4Na^2 formé.

Pour en contrôler la pureté, si l'on a peu de sodium, on peut le précipiter à l'état d'acétate triple d'urane, magnésium et sodium en suivant la méthode indiquée par M. Blanchetière (*Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 807). Cette méthode nous a donné de bons résultats

Lorsqu'on a affaire à de l'amblygonite le dosage des éléments

autres que les alcalis ne présente aucune difficulté et se fait de manière habituelle sur le produit désagrégé à la potasse en creuset de nickel.

Le dosage de l'alumine exige la séparation préalable de l'acide phosphorique. Nous utilisons pour cela la méthode indiquée par M. Travers (*Ann. Chim.*, 1924, t. **2**, p. 65) qui nous a donné de bons résultats et à laquelle nous renvoyons.

Le dosage de l'eau et de la silice et du fluor se fait comme pour les minerais silicatés.

Dosage des alcalis dans les minerais phosphatés. — 1 gr. d'amblygonite passée au tamis 200 (essentiel) est traité en capsule de platine par 1,5 à 2 cc. H^2SO^4 concentré; l'addition de quelques cc. de HF à 40 0/0 favorise l'attaque qui doit être poussée jusqu'à fumées blanches abondantes pour être complète. On reprend par l'eau additionnée de 1 à 2 cc. HCl. On porte à l'ébullition jusqu'au moment où la dissolution est totale. Il reste toujours un léger trouble mais on ne doit pas avoir de dépôt dans le fond du vase, car c'est l'indice d'une attaque incomplète.

On porte à l'ébullition et on projette en plusieurs fois 15 gr. d'oxyde de plomb précipité et exempt d'alcalis. La solution surnageant doit après quelques minutes d'ébullitiou être basique au rouge de méthyle, sinon on ajoute à nouveau PbO dans la solution à l'ébullition. On refroidit et on filtre en lavant par décantation. Il ne passe dans le filtrat que les alcalis, un peu de $PbCl^2$ et une petite quantité d'alumine; l'acide phosphorique et la majeure partie de l'alumine restent sur le filtre.

La solution additionnée de 2 cc. H^2SO^4 1/1 est amenée par l'évaporation à un volume approximatif de 50 cc.; on sépare $PbSO^4$ et dans le filtrat on ajoute 5 cc. NH^4OH et quelques gouttes d'eau oxygénée; après l'ébullition on filtre les petites quantités d'alumine et de manganèse accompagnant les alcalis. La solution est recueillie dans une capsule de platine tarée et l'analyse continue comme pour les minerais silicatés.

Voici les résultats obtenus sur quelques échantillons :

	Triphane	Lépidolithe N° 4	Amblygonites N° 2	Amblygonites N° 7
SiO^2	61,60	50,20	0,51	2,05
Al^2O^3	29,42	29,47	34,66	35,32
P^2O^5	0,27	»	43,56	42,88
FeO	1,06	0,27	0,52	0,47
MnO	0,15	0,34	0,16	»
CaO	»	traces	»	»
MgO	0,17	traces	»	»
Li^2O	6,35	3,59	6,38	6,65
K^2O	0,63	10,35	0,42	0,43
Na^2O	0,21	1,42	2,30	2,61
F	»	2,85	3,78	6,04
H^2O	»	2,42	9,07	5,18
	99,86	101,21	101,43	102,63

Il faut remarquer que le total des éléments dosés doit subir une correction importante, le fluor est en effet combiné à des métaux dans le produit analysé et non pas à l'état libre. Une molécule 38 gr. de fluor remplaçant un atome 16 gr. d'oxygène, il faut de la somme des éléments retrancher l'oxygène correspondant au fluor trouvé c'est-à-dire $\frac{16}{38}$ gr. par gr. de fluor.

On obtient ainsi comme total pour le lépidolithe N[4] 100.01 au lieu de 101,21; pour l'amblygonite N[2], 99,84 au lieu de 101,43; pour l'amblygonite N[7], 100,13 au lieu de 102,63.

N° 114. — Recherche des traces d'or par spectrographie; par Pierre JOLIBOIS et Robert BOSSUET.

(6.7.1925.)

L'analyse des minerais d'or a conduit les chimistes à employer une méthode qui permet, au moyen d'une fusion suivie d'une coupellation, de recueillir l'or contenu dans l'échantillon soumis à l'essai. Ce mode opératoire classique a été reconnu indispensable pour obtenir avec certitude la totalité du métal précieux; tous les procédés par voie humide d'attaque du minerai ont dû être abandonnés comme donnant des résultats trop faibles, surtout lorsque l'or est engagé dans certaines combinaisons comme les séléniures et les arséniures. Même dans la méthode par voie sèche, une difficulté subsiste, due à la teneur toujours faible des minerais. D'abord le résidu de la coupellation est pour les minerais pauvres une très petite particule qui exige pour être identifiée des précautions spéciales et des instruments particuliers, même si la prise d'essai a atteint des proportions qui ne sont pas habituelles dans les techniques analytiques. Ensuite la nature même du métal obtenu peut être incertaine lorsqu'on a dissous dans l'acide nitrique le bouton d'argent et que l'on a comme résidu une parcelle infime de mousse métallique.

Nous avons pensé que l'on pouvait perfectionner la technique actuelle et lui appliquer les méthodes quelquefois si sensibles de la spectrographie.

Nous avons à notre disposition un spectrographe Féry à prisme de quartz de la maison Baudoin et grâce à cet excellent appareil nous avons pu obtenir des images spectrographiques qui donnent toute satisfaction. Suivant les cas nous avons eu à considérer des spectres d'étincelle ou des spectres d'arc. Les spectres d'étincelle ont été obtenus au moyen de l'éclateur Baudouin à haute fréquence alimenté par du courant alternatif monophasé à 42 périodes sous 110 volts. Lorsque nous avons cherché à obtenir les spectres d'arc, la technique qui nous a paru la meilleure est celle qui a été mise au point par M. Urbain, et que son collaborateur, M. Bardet, que nous sommes heureux de remercier ici, a bien voulu nous apprendre jusque dans les moindres détails. On sait que ce mode expérimental consiste à photographier l'arc qui jaillit entre deux charbons de

lampes à arc soigneusement étudiés au point de vue de leurs impuretés. Cet arc est alimenté au moyen d'un courant continu d'une dizaine d'ampères sous 80 volts.

Dans le charbon positif on a creusé au moyen d'une perceuse une cavité de quelques millimètres à l'intérieur de laquelle est placée la substance dont on désire photographier le spectre.

Les plaques photographiques que nous avons choisies sont des plaques Σ de Lumière en verre extra-mince. Très peu d'entre elles se sont rompues malgré la courbure assez importante que leur donne le châssis.

Spectre de l'or pur. — Que l'on considère le spectre de l'or pur obtenu par l'étincelle ou par l'arc, on sait depuis les travaux de A. de Gramont (1) que parmi les nombreuses raies que possède ce métal, trois d'entre elles possèdent une sensibilité particulière et persistent quand il ne reste plus que de faibles proportions de l'élément dans la parcelle de substance soumise à l'arc ou à l'étincelle. Ces raies « ultimes » correspondent aux longueurs d'onde :

2802,3 2676,1 2428,1

Ces raies sont situées dans le domaine de l'ultra-violet et sont enregistrées facilement par la photographie.

En ce qui concerne les observations analytiques, nous avons examiné de préférence la raie 2428.1 qui est située dans une région du spectre plus favorable. Il est en effet à considérer que, dans les spectres obtenus au moyen d'un prisme, l'étalement est grand pour les faibles longueurs d'onde; on est donc moins exposé dans ce domaine à rencontrer des raies parasites dues à d'autres éléments. Dans tout ce qui va suivre nous étudierons donc plus spécialement, surtout dans le cas de la recherche des traces, la région du spectre voisine de 2428.1. Nous nous sommes, en tous cas, abstenus d'examiner la région correspondant à la raie 2802.3 qui est. dans la plupart des clichés que nous avons obtenus en présence du plomb, confondue avec une raie intense du plomb 2802,1.

Temps de pose et largeur de fente. — Nous avons cherché à déterminer quelles sont les meilleures conditions de sensibilité en étudiant le spectre d'arc obtenu au moyen de charbons Fabius Henrion de 10 millimètres de diamètre. A l'intérieur d'une alvéole de 3 millimètres de profondeur percée dans le charbon positif, nous avons introduit une feuille d'or de 1/10 de milligramme et nous avons d'abord examiné, pour un courant de 10 ampères dans l'arc, la largeur de fente la plus favorable pour une pose de 1 minute.

On sait, en effet, que la lumière reçue sur la plaque est proportionnelle au carré de la largeur de la fente; mais, si on augmente avec exagération cette dernière, les raies s'élargissent et perdent toute netteté. Il convient de se tenir dans un juste milieu, et,

(1) A. de Gramont, *C. R.*, t. **144**, p. 1001, 1907; t. **145**, p. 231, 1907; t. **146**, p. 1260, 1908; t. **150**, p. 37 et 154, 1910; t. **151**, p. 308, 1910; t. **155**, p. 276, 1912; t. **159**, p. 5, 1914; t. **171**, p. 1106, 1920; t. **175**, p. 1025, 1922.

lorsqu'on désire, comme c'était notre cas, le maximum de sensibilité, de ne pas chercher à obtenir les raies très fines qui sont propres aux mesures de longueur d'onde. Nous avons fait varier la largeur de la fente depuis 1/100 à 10/100 de millimètres et le nombre qui nous a paru le plus favorable, et auquel nous nous sommes tenus défitivement, correspond à une fente de 5/100 de millimètres.

Nous avons également dans les mêmes conditions, avec une fente de 5/100, déterminé le meilleur temps de pose en faisant des essais depuis 3 sec. jusqu'à 2 minutes. Nous avons ainsi constaté qu'au bout de 20 sec. l'impression ne croît guère, probablement parce que tout l'or est déjà volatilisé et a donné l'image intégrale correspondant à la quantité mise en œuvre. Comme dans la suite de ce travail nous avons été amenés à introduire des masses de matières aurifères de l'ordre de 10 milligrammes, dont la distillation pouvait être plus longue, nous avons, pour toutes les mesures comportant l'emploi d'un arc au charbon, adopté le temps de pose de 1 minute qui donne des clichés exempts de voile.

Lecture des clichés. — Il est de toute utilité de pouvoir repérer les raies de l'or afin de reconnaître individuellement les raies ultimes. Comme l'appareil Féry permet de superposer exactement une série de spectres nous avons utilisé ce dispositif et sur tous les clichés nous avons photographié :

1° Le spectre des charbons purs afin d'éliminer les impuretés;
2° Un spectre de référence du fer;
3° Un spectre de l'or pur;
4° Le spectre à étudier.

Le problème qui se posait à nous le plus généralement était d'examiner la présence ou l'absence des raies ultimes. Pour le résoudre il s'agit de regarder, en face des raies ultimes du spectre de l'or pur, la présence ou l'absence de raies les prolongeant dans le spectre immédiatement voisin. Lorsque cette opération est exécutée en vue d'une mesure, on se sert généralement d'une machine à diviser munie d'un microscope grossissant une vingtaine de fois; dans ce travail nous avions à examiner des raies souvent très faibles; il nous a été facile de constater que l'examen de ces raies peu impressionnées donnait des résultats plus certains avec une loupe d'un grossissement de 3 diamètres.

Sensibilité du spectre de l'or dans les alliages.

Afin de nous rendre compte de la plus ou moins grande sensibilité de la méthode spectrographique appliquée aux alliages, nous avons fabriqué par fusion avec du plomb ou avec de l'argent spectroscopiquement purs des alliages synthétiques. L'étude de ces alliages a été faite en tenant compte des techniques habituelles des essayeurs de métaux précieux. Dans les analyses de métaux précieux l'alliage or-plomb représente un culot d'environ 50 grammes qu'il est facile de couler en baguettes, tout à fait propres à donner un spectre d'étincelle. Au contraire, l'alliage or-argent qui apparaît à la fin de la coupellation est un petit bouton de quelques milli-

grammes au moyen duquel un spectre d'étincelle serait impossible à obtenir.

Nous avons donc étudié le spectre d'étincelle de l'alliage plomb-or et les spectres d'arc de l'alliage plomb-or et de l'alliage argent-or en introduisant dans la cavité des charbons une masse d'alliage, pesée exactement, de 10 milligrammes.

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans les tableaux ci-dessous (pages 1301 et 1302).

Il est déjà facile de tirer de ces tableaux des conclusions qui peuvent avoir des conséquences dans la technique des essayeurs par coupellation.

Cherchons d'abord la limite de la sensibilité que l'on peut espérer

Le poids ordinaire d'un alliage plomb-or tel qu'il résulte de la fusion du minerai avec le litharge et le charbon est d'environ 50 grammes.

D'après les résultats obtenus au moyen du spectre d'étincelle, on peut certainement y déceler $0,2.10^{-4}$ 0/0 d'or par la raie 2676.1, soit environ 1 milligramme d'or dans l'ensemble du culot obtenu par fusion.

Or, cette fusion se fait couramment à partir de 100 grammes de minerai. Un résultat positif dans ce cas nous indiquera donc un minerai contenant plus de 10 gr. à la tonne et l'opération de la coupellation sera évitée et remplacée par un examen spectrographique.

Si l'on cherche, au contraire, la limite supérieure de la sensibilité, il faut s'adresser au spectre d'arc qui peut être excité avec de petites quantités de matière. Les tableaux précédents nous montrent qu'un alliage d'argent de 10 milligrammes à $0,2.10^{-3}$ 0/0 d'or donne très nettement les raies 2428,1 et 2676,1, c'est-à-dire que de cette manière on peut déceler 2.10^{-3} milligramme d'or. Il est facile, en suivant la technique habituelle des essayeurs, d'amener tout l'or contenu dans 100 grammes de minerai à être concentré dans un bouton d'argent de 10 milligrammes; c'est-à-dire que dans un minerai on peut ainsi déceler l'or contenu à raison de plus de 20 milligrammes par tonne.

Recherche de l'or en solution.

Au cours de l'analyse de l'or, on peut être amené à chercher ce métal dans une solution obtenue à partir du métal pur ou de résidus plus ou moins riches le contenant à l'état de liberté. La technique spectrographique permet bien d'étudier le spectre des sels contenus dans une solution, mais la méthode classique qui consiste à faire éclater l'étincelle entre des électrodes imprégnées de cette solution n'est applicable avec une sensibilité suffisante que si cette dernière est assez concentrée. Aussi avons-nous été amenés à chercher un procédé susceptible de recueillir tout l'or contenu dans une solution pour le placer à l'état aussi concentré que possible dans l'arc ou dans l'étincelle.

Méthode d'entraînement. — Si l'on cherche à précipiter l'or d'une

Alliage or–argent.

Spectre d'arc sur 10 milligrammes de matière. 10 ampères. 1 minute : fente 5/100 millimètres.

Longueur d'onde	Teneur en or 0/0 des alliages												Observations
	10	1	1×10^{-1}	$0,2 \times 10^{-2}$	$0,2.10^{-2}$	$0,2.10^{-3}$	$0,2.10^{-2}$	$0,5.10^{-3}$	$0,2.10^{-3}$	$0,2,10^{-4}$	$0,2.10^{-4}$	$0,2.10^{-5}$	
2352,7...	+	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	
2387,8...	+	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	
2528,1...	+	+	+	+	+	+	+	+	+	O	O	O	
2641,6...	+	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	
2676,1...	+	+	+	+	+	+	+	+	+	O	O	O	
2688,8...	+	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	
2701,0...	+	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	
2802,3...	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Confondue avec une raie contenue dans les charbons. (Mg).
3122,9...	+	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	

Alliage or-plomb.

Spectre d'étincelle haute fréquence 1 minute fente 5/100 millim.

Longueur d'onde	Teneur en or 0/0 des alliages							
	1	10^{-3}	10^{-4}	0.8 10^{-4}	0.5.10^{-4}	0.4.10^{-4}	0.2.10^{-4}	10^{-5}
2428,1......	+	+	+	+	+	+	?	O
2503,3......	+	O	O	O	O	O	O	O
2641,6......	+	O	O	O	O	O	O	O
2676,1......	+	+	+	+	+	+	+	?
2748,4......	+	O	O	O	O	O	O	O
2913,6......	+	O	O	O	O	O	O	O
2990,3......	+	O	O	O	O	O	O	O
2995,1......	+	O	O	O	O	O	O	O
3029,3......	+	O	O	O	O	O	O	O
3122,6......	+	O	O	O	O	O	O	O
3898,0......	+	O	O	O	O	O	O	O

Alliage or-plomb.

Spectre d'arc sur 10 milligrammes de matière 10 ampères
1 minute fente 5/100 millimètres.

Longueur d'onde	Teneur en or 0/0 des alliages					
	10^{-4}	0,8.10^{-4}	0.5.10^{-4}	0,4.10^{-4}	0,2 10^{-4}	10^{-5}
2428,1	+	?	O	O	O	O
2676,1	+	+	?	+	O	O

solution très diluée, on se heurte tout de suite à une difficulté matérielle due au volume insignifiant du solide qui se dépose. Il nous a paru utile d'ajouter pour précipiter l'or un composé d'un métal possédant au moins une propriété chimique voisine et dont les raies spectrales ne seraient pas gênantes pour l'observation des raies à étudier. Comme on peut ajouter une quantité pondérable de ce composé auxiliaire, on obtient ainsi un support de la trace d'or recherchée. Nous nous sommes adressés au bichlorure de mercure ajouté en petite quantité à la solution très diluée de sel d'or. En précipitant l'ensemble par l'hydrogène sulfuré, on pouvait espérer entraîner dans le dépôt de sulfure de mercure l'or total de la solution.

L'expérience a confirmé nos prévisions. En remplaçant le sel de mercure par le chlorure de bismuth, nous avons également obtenu des résultats satisfaisants.

Il nous a été facile de dissoudre 10 milligrammes d'or pur dans un litre d'eau de brome afin d'obtenir une solution titrée dont un centimètre cube contient 10^{-2} milligrammes d'or. Nous avons introduit dans 20 cc. d'eau 10 milligrammes de sel de bismuth ou de mercure; à cette solution, nous avons ajouté la quantité d'or à déceler; en précipitant l'ensemble par l'hydrogène sulfuré, nous avons pu recueillir un précipité de sulfure qui, desséché à 120°, occupe un volume assez petit pour être introduit entièrement dans la cavité positive des charbons d'arc. Grâce à cette technique, nous avons pu, dans six essais sur six, mettre en évidence l'apparition des raies 2428,1 et 2676,1 pour 1/10 de cc. de solution d'or employée, c'est-à-dire que la limite de sensibilité était de 10^{-3} milligrammes.

Méthode par électrolyse. — Nous avons également institué une autre technique qui s'applique à tous les métaux susceptibles d'un dépôt électrolytique et qui permet l'emploi de l'étincelle comme moyen d'exciter le spectre. Si on électrolyse une solution diluée au moyen d'une anode en platine et d'une cathode constituée par deux baguettes métalliques plongeant à peine dans l'électrolyte, on peut arriver à déposer sur la surface terminale de ces dernières la presque totalité du métal à déceler. Une fois le dépôt terminé, on se sert des baguettes comme électrodes pour faire éclater l'étincelle électrique, à la place où le métal à étudier est venu se déposer superficiellement.

Il convient évidemment de choisir pour les électrodes un métal qui ne contienne pas de raies pouvant masquer les raies observables.

Nous avons employé des cathodes constituées par un cylindre de bismuth de 5 millimètres de diamètre.

La solution étudiée est placée dans un tube à essai, dans le fond duquel a été soudé un fil de platine qui sert d'anode. Les baguettes de bismuth, liées par un élastique sont maintenues à la surface du bain, de manière à plonger seulement de 2 à 3 millimètres dans le liquide. Elles sont reliées au pôle négatif d'un accumulateur, sur le circuit duquel on dispose un rhéostat et un ampèremètre. Le courant d'électrolyse est réglé à 5 milliampères.

Nous avons étudié de cette manière des solutions très diluées de bromure d'or pur que nous avons électrolysées à la température ordinaire pendant 6 heures.

L'expérience faite à blanc donne des résultats négatifs.

Lorsqu'on fait l'expérience avec 5 cc. d'une solution d'or, les raies ultimes de l'or sont visibles avec certitude pour toutes les quantités d'or supérieures à 10^{-3} milligrammes.

Recherche de l'or dans les minéraux. — Le procédé classique de recherche de l'or dans les minéraux consiste à fondre le minerai grillé préalablement, et pulvérisé, avec un mélange de litharge et de carbonates alcalins. Une fois cette fusion réalisée, on introduit dans le creuset un poids donné de charbon de bois pour transformer en plomb métallique une certaine quantité de litharge. L

culot obtenu est soumis à la coupellation pour en extraire les métaux précieux.

Il existe bien d'autres méthodes par voie humide, mais aucune d'elles ne s'applique, dans le cas où l'or est à l'état de combinaisons difficilement attaquables.

Nous avons, pour réaliser cette fusion, adopté les détails de technique décrits dans le *Traité d'analyse de Carnot* (1).

Comme la plupart des minerais que nous avons étudiés ne contenaient pas d'argent et très peu d'or, nous avons été amenés, pour recueillir après coupellation un bouton d'un volume maniable, à ajouter daus le plomb 10 milligrammes d'argent fin exempt d'or. C'est le bouton ainsi recueilli que nous avons étudié au moyen du spectre d'arc.

Il faut, lorsqu'on emploie cette technique, bien vérifier la pureté de la litharge. Il est, en effet, très difficile de trouver de l'oxyde de plomb exempt d'or. Les échantillons de différentes provenances de litharge nous ont tous donné les raies de l'or lorsque la quantité de litharge employée était supérieure à 100 grammes. Nous avons beaucoup amélioré la pureté du produit, en l'obtenant à partir de l'azotate cristallisé plusieurs fois ou ayant subi une précipitation fractionnée par l'hydrogène sulfuré. Nous avons ainsi préparé une litharge assez pure, mais contenant encore de l'or après un essai portant sur 150 grammes de plomb.

Aussi, avant d'appliquer, pour rechercher l'or à l'état de traces, la méthode ci-dessus à des minerais variés, nous nous proposons de modifier les techniques habituelles de la coupellation, en essayant de substituer le bismuth et l'antimoine au plomb, qu'il nous semble très pénible de débarrasser des dernières traces d'or.

N° 115. — Sur un procédé de dosage spectrophotométrique des solutions de corps fluorescents ; par René FABRE.

(25.7.1925.)

Au cours des recherches que nous avons entreprises sur la fluorescence, nous avons eu l'occasion de tracer la courbe de répartition de l'intensité lumineuse dans le spectre de fluorescence pour de nombreux composés cristallisés (2). Cette détermination qui permit l'identification de divers produits, et la vérification de leur pureté (hydrastine, p. ex.), peut être employée pour doser des corps donnant des solutions fluorescentes. Ce procédé de dosage étant susceptible d'intéresser les analystes et les biologistes, il nous a semblé utile de l'indiquer, en même temps que quelques cas pour lesquels il nous a rendu service.

Si l'on étudie la répartition spectrale de l'intensité de la fluorescence pour un composé déterminé, à différentes dilutions, on obtient

(1) *Traité d'analyse de Carnot*, t. **4**, p. 896.

(2) Ed. BAYLE, R. FABRE et H. GEORGE, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1925, t. **37**, p. 98.

uuc série de courbes témoins, auxquelles il semblerait qu'il suffise de rapporter les courbes tracées avec les solutions expérimentées, pour avoir une idée fort précise de leur teneur en principe fluorescent. Mais il est bien connu que l'intensité de la fluorescence n'est pas proportionnelle à la concentration des solutions, et qu'il existe une concentration optima pour laquelle la fluorescence présente un maximum d'éclat. Comme cette intensité passe par un maximum, deux solutions de titres différents, situés de part et et d'autre de ce maximum, présenteront la même courbe. Toutefois si, après avoir tracé celle-ci pour la liqueur à essayer, on recommence la même détermination avec la solution diluée au demi, on observera aisément le sens du déplacement du maximum de la courbe et il sera dès lors possible, en se reportant aux tracés témoins, de situer très exactement la concentration de la liqueur, ainsi que des exemples vont le montrer d'une façon plus objective.

I. *Dosage de l'hydrastinine.* — Nous avons appliqué ce dosage à l'étude de l'élimination urinaire de l'hydrastine (1).

L'hydrastinine en solution sulfurique présente une fluorescence bleuâtre extrêmement intense, perceptible encore à des dilutions de 10^{-11}. Il nous a été possible de tracer la courbe représentant la répartition spectrale de l'intensité de fluorescence jusqu'au 1/200.000. Ces courbes dont le maximum se trouve à $\lambda = 5.300$ U. A., présentent très sensiblement la même allure, ainsi qu'on peut s'en rendre compte à l'examen de la figure ci-dessous. L'intensité maxima apparaît à la dilution de 1/2.500, de sorte que les courbes correspondant à 1/5.000 et 1/2.000 coïncident aux erreurs d'expérience près. On ne saurait donc, par ce simple examen, être fixé sur la concentration d'une solution présentant une telle courbe.

Mais, si l'on fait une dilution à 1/2, dans le cas de la solution à 1/2 000, le maximum ($\lambda = 5.300$ U. A.), qui était de 3,75, est alors de 3,80, maximum de la courbe représentative de la solution à 1/4.000, tandis que le maximum de la solution à 1/5.000, s'abaisse de 3,75 à 3,25, point correspondant à la dilution à 1/10.000.

Il suffit donc d'effectuer deux déterminations avec la solution à examiner, une avec la liqueur avant toute dilution, l'autre avec la dilution à 1/2, pour être fixé d'une façon précise sur la concentration de la liqueur en hydrastinine.

Nous indiquons ci-dessous les valeurs de l'intensité pour la longueur d'onde, $\lambda = 5.300$ U. A., aux diverses dilutions étudiées.

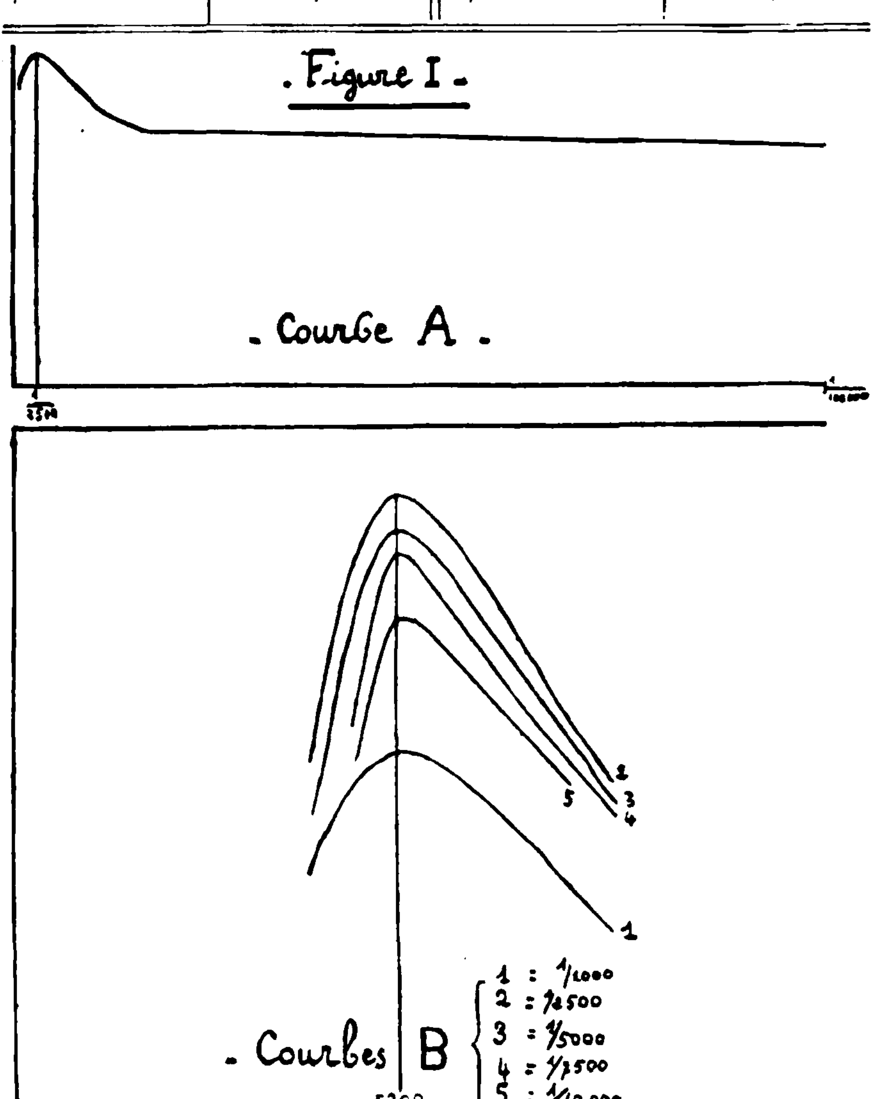
Ces déterminations ont été effectuées en nous plaçant très exactement dans les conditions expérimentales précédemment décrites *(loc. cit.)* et en prenant toutes les précautions de vérification et de réglage du spectrophotomètre que nous avons indiquées. La solution à étudier est mise dans une petite cuve à faces parallèles à la place de la plage inclinée de poudre cristalline soumise à l'irradiation *(loc. cit., fig.* 6, p. 102).

II. *Dosage de la quinine et de la quinidine.* — Dans le cas de la quinine en solution sulfurique, la courbe de répartition spectrale de

(1) *C. R.*, 1925, t. 180, p. 605.

TABLEAU I.

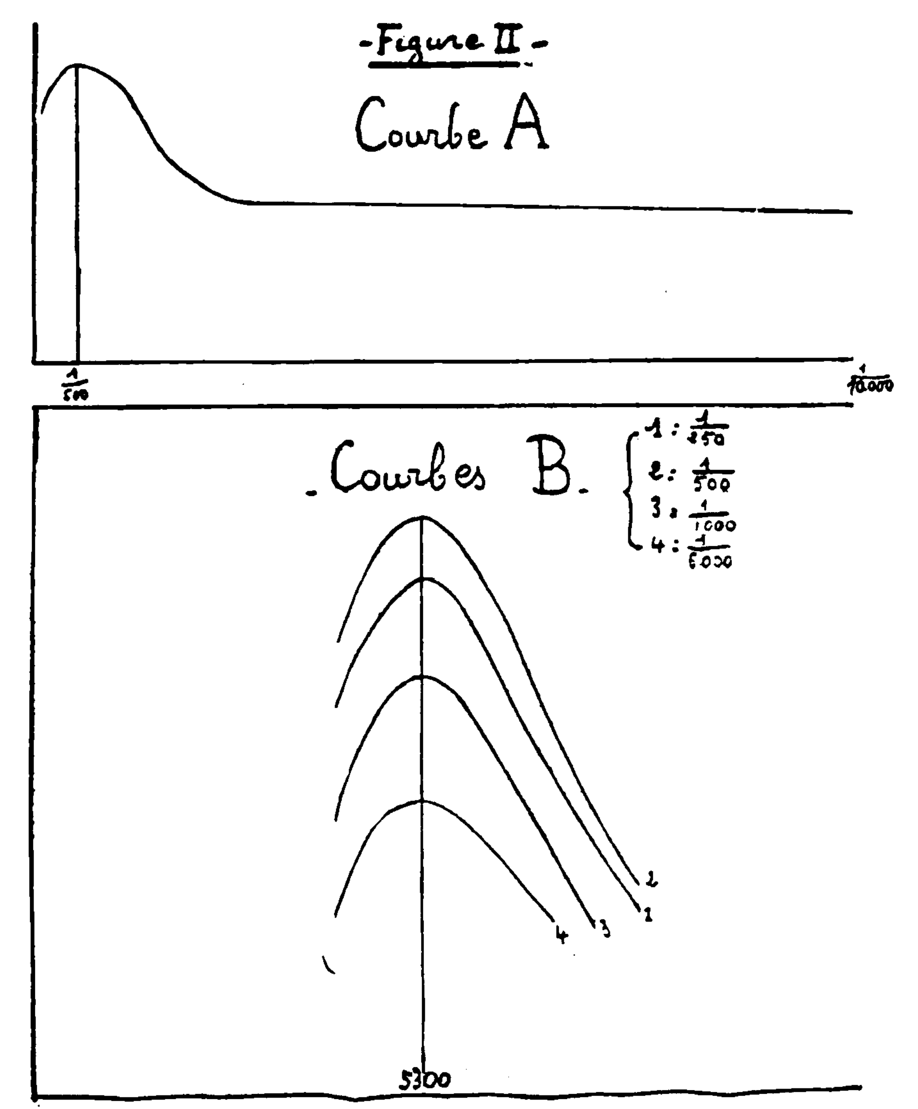
Dilution	Valeur de l'intensité	Dilution	Valeur de l'intensité
1/1.000........	3,65	1/10.000.......	3,25
1/2.000........	3,76	1/30.000.......	2,95
1/2.500........	3,87	1/40.000.......	2,90
1/5.000........	3,75	1/100.000......	2,76
1/7.500........	3,53	1/200.000......	2,34



A = Courbe représentant les variations de l'intensité pour λ = 5300 U.A.
B = Courbes représentant la répartition spectrale de l'intensité aux différentes dilutions.

TABLEAU II. — *Valeur de l'intensité pour λ = 5300 U. A. aux diverses dilutions étudiées.*

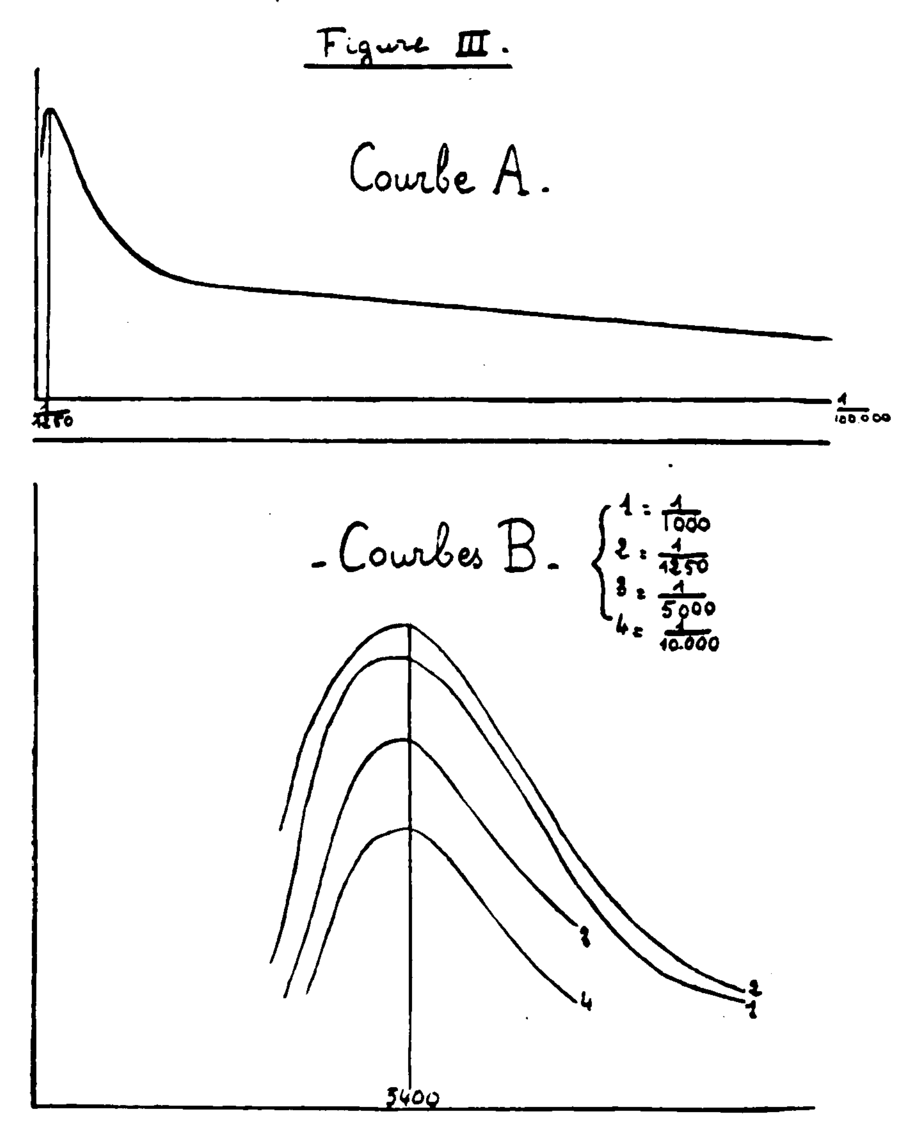
Dilution	Valeur de l'intensité		Dilution	Valeur de l'intensité	
	Quinine	Quinidine		Quinine	Quinidine
1/100.......	3,10	3,05	1/5.000.....	1,95	2,05
1/250.......	3,19	3,08	1/10.000....	1,70	1,72
1/500.......	3,48	3,42	1/20.000....	1,60	1,67
1/1.000.....	2,74	2,68	1/40.000....	0,88	0,71
1/2.000.....	2,49	2,41			



A = Courbe représentant les variations de l'intensité pour λ = 5300 U.A.
B = Courbes représentant la répartition spectrale de l'intensité aux différentes dilutions.

TABLEAU III. — *Valeur de l'intensité pour $\lambda = 5400$ U.A. aux diverses dilutions étudiées.*

Dilution	Valeur de l'intensité	Dilution	Valeur de l'intensite
1/100........ ...	1,41	1/5.000........	13,8
1/1.000........	17,50	1/10.000.......	9,30
1/1.250........	19,1	1/50.000.......	5,40
1/2.500........	17	1/100.000......	3



A = Courbe représentant les variations de l'intensité pour $\lambda = 5400$ U.A.
B = Courbes représentant la répartition spectrale de l'intensité aux différentes dilutions.

l'intensité présente aussi son maximum, pour les différentes dilutions, à $\lambda = 5.300$ U. A., et les déterminations spectrophotométriques ont été faites depuis la dilution de 1/100 à la dilution de 1/40.000, le maximum d'intensité nous apparaissant avec la solution à 1/500. Les courbes ainsi obtenues nous ont permis de suivre l'élimination de la quinine par l'urine, la salive et le lait (1). Elles ont été tracées en utilisant un sel spécialement purifié par MM. Pointet et Girard, que nous sommes heureux de remercier de leur aimable obligeance.

La quinidine présente une fluorescence de même ordre que nous avons pu étudier en nous plaçant dans des conditions identiques.

Notons que le maximum de l'intensité, pour la quinine et l'hydrastinine, se place à la longueur d'onde $\lambda = 5.300$ U. A.; toutefois, les courbes ont une allure différente, celle obtenue dans le cas de la quinine étant plus inclinée dans la région des grandes longueurs d'onde, que celle tracée pour l'hydrastinine. Cette remarque explique la différence de teinte des fluorescences observées, celle de la quinine étant plus bleue, donc moins riche en rayonnement de grande longueur d'onde, que celle de l'hydrastinine.

En 1903, Denigès avait déjà utilisé les propriétés de fluorescence de la quinine pour indiquer un mode de dosage de cet alcaloïde. Ce procédé était basé sur la limite de perceptibilité de la fluorescence dans des conditions déterminées.

Signalons à ce sujet que nous avons pu, avec notre matériel, observé nettement le phénomène jusqu'à la dilution de 1/500.000.

III. *Dosage de la fluorescéine.* — Le dosage de la fluorescéine peut être intéressant, en hydrologie principalement, et il est pratiqué en suivant les mêmes principes que précédemment.

La fluorescence de la fluorescéine en solution ammoniacale présente son maximum d'éclat à la dilution de 1/1.250, et les déterminations spectrophotométriques ont été effectuées du 1/100 à 1/100.000. Le maximum d'intensité s'observe à $\lambda = 5.400$ U. A.

Si, dans le cas de la fluorescéine, on trace la courbe d'absorption dans le visible, cette détermination ne peut plus être faite avec une rigueur satisfaisante au delà du 1/40.000.

Il nous a paru intéressant d'indiquer quelques-uns des cas où ce mode de déterminations nous a rendu service, et il est évident qu'il est susceptible d'une grande généralisation pour l'étude de nombreuses solutions de composés fluorescents. Cette méthode est particulièrement recommandable lorsqu'il s'agit de solutions très diluées, en raison de sa sensibilité et de la précision qu'on peut lui donner, si l'examen spectrophotométrique est pratiqué avec tout le soin désirable. Lorsque nous avons suivi l'élimination urinaire de la quinine, par exemple, alors que l'examen polarimétrique n'était plus possible au delà du deuxième jour suivant l'administration de cet alcaloïde, la méthode spectrophotométrique a pu être appliquée au minimum pendant 6 à 7 jours, jusqu'à la dilution

(1) *Bull. Soc. chim. biol.*, 1925, t. 7, p. 457.

du 1/50.000, c'est-à-dire pour une quantité de 0gr,000.05 de quinine, le volume de solution nécessaire pour l'examen spectrophotométrique étant au plus de 2cc,5.

(Laboratoire d'Identité Judiciaire, Paris.)

N° 116. — Sur l'absorption des gaz par les combustibles solides pendant leur dessiccation; par R. VONDRÁČEK et B. HLAVICA.

(2.7.1925.)

La sous-Commission du 8e Congrès international pour la Chimie appliquée, désignée pour l'élaboration d'une méthode standard de détermination de l'humidité dans les houilles et dans les autres combustibles, note dans sa communication (1) le fait qu'au séchage des houilles dans un courant de gaz inerte, la diminution du poids de houille est ordinairement intérieure au poids d'eau évaporée et reçue dans le chlorure de calcium ou dans l'acide sulfurique. Ayant calculé les valeurs moyennes des chiffres trouvés par 6 expérimentateurs sur 6 spécimens de houilles, on a trouvé entre la diminution du poids des houilles et le poids d'eau recueillie des différences de + 0,07 à + 0,08 0/0. Ces valeurs moyennes ne reproduisent pas les faits trouvés d'une manière tout à fait exacte, car dans quelques expériences enregistrées les différences sont plus petites et deviennent même négatives. En outre, on a supprimé dans les calculs les chiffres donnés par R. Lessing, dont on explique la différence remarquable par l'hypothèse que la houille retient une partie des constituants du gaz de houille qui fut employé dans ce cas. Nous reviendrons encore sur la critique des méthodes employées dans le travail de la sous-Commission.

Les différences positives remarquées au séchage des houilles dans l'hydrogène, l'azote ou l'acide carbonique ne peuvent être expliquées que par le fait que la houille en perdant son humidité retient une quantité de gaz du milieu ambiant. Pour vérifier l'exactitude de cette supposition et pour examiner l'importance de ce facteur dans le dosage de l'humidité, nous avons exécuté quelques expériences sur les combustibles suivants :

I. Le lignite de Handlova (Slovaquie).

II. La houille non collante de Kounov (Bohême).

III. La houille à gaz d'Ostrava (Moravie).

IV. Le semi-coke, préparé avec le lignite de Handlova à la température de 500° C.

(1) Congress of applied Chemistry, Washington and New York, 1912, vol. XXV, p. 41.

La composition de ces combustibles était :

	I	II	III	IV
Humidité, déterminée à l'étuve à 105° (1).........	8,50	15,39	0,88	2,35
Cendres..................	2,35	6,93	10,00	4,73
Soufre total..............	0,56	1,90	0,63	indéterm.
Composition de la matière combustible :				
Charbon..................	73,80	78,60	83,10	89,60
Hydrogène...............	5,70	5,57	5,22	3,10
Azote....................	1,70	1,50	1,53	indéterm.
Soufre organique..........	0,43	0,98	0,45	»
Oxygène..................	18,37	13,34	9,70	»
Poids spécifique du combustible..................	1,323	1,36	1,363	1,29

Un tube en U contenant de 10 à 15 gr. de combustible fut pesé et puis chauffé dans une étuve à la température constante de 105°. Pendant le chauffage nous avons fait passer à travers le tube un courant de gaz sec, soit d'hydrogène, soit d'azote ou d'acide carbonique ou d'air. La vapeur d'eau entraînée par le gaz fut reçue dans un tube à chlorure de calcium. Nous avons continué le séchage tant qu'il se forma sur les parties froides du tube une condensation d'humidité, ce qui exigea de 4 à 5 heures. Nous n'avons contrôlé par aucun moyen, si après ce temps le séchage fut complet, la détermination de pourcentage eu humidité n'étant point cette fois le but de nos expériences.

Après le refroidissement du tube dans le courant de gaz employé nous l'avons démonté eu prenant soin de le boucher le plus vite possible, pour empêcher le remplacement du gaz enfermé par de l'air. Cette précaution ne pouvant empêcher l'évasion partielle de l'hydrogène, nous fûmes obligés dans les essais avec ce gaz d'opérer, au moyen de pinces, la fermeture du tube avant son démontage. En déterminant le changement de poids de l'échantillon nous avons fait la correction nécessitée par la présence du gaz employé au tube de séchage. Le volume de l'espace libre du tube lut déduit du volume total du tube, du poids du combustible et de son poids spécifique.

(1) Nous n'avons pas pris soin de maintenir exactement la même teneur en humidité des combustibles examinés dans toutes les expériences. La houille no. II fut employée dans quelques-unes des expériences avec 15,39 0/0, dans les autres avec 21,20 0/0 d'humidité.

Tableau I. — *Essais avec du lignite.*

	Séché dans un courant de			
	H^2	N^2	CO^2	Air
1. Poids du lignite humide en gr.	13,4155	14,2657	11,9460	13,7315
2. Espace libre du tube. cc.	14,5	13,9	13,7	14,1
3. Le poids du lignite a diminué par le séchage de, gr.	1,1670	1,1647	0,8988	1,0983
4. Poids d'eau recueillie, gr.	1,1439	1,1507	0,9889	1,1251
5. Différence entre 4 et 3...	— 0,0231	— 0,0140	+ 0,0901	+ 0,0268
6. Gaz extrait par l'évacuation en cc. :				
a) A la températ. ordin..	17,8	19,4	73,5	20,0
b) A 100°	3,6	4,2	14,9	9,6
c) Volume total	21,4	23,6	88,4	29,6
d) Après la déduction du gaz de l'espace libre...	6,9	9,7	74,7	15,5
7. Dans 1 gr. de lignite. furent retenus :				
a) cc. (20°, 730 mm.)	0,52	0,68	6,28	1,13
b) Milligrammes :				
CO^2	0,32	0,35	9,63	0,92
O^2	»	0,02	0,02	0,06
H^2	0,03	»	»	»
CH^4	0,03	»	0,04	0,03
N^2	0,04	0,56	1,61	0,52
Au total	0,42	0,93	11,30	1,53

TABLEAU II. — *Essais avec de la houille non collante.*

	Séché dans un courant de			
	H^2	N^2	CO^2	Air
1. Poids de la bouille humide, gr.	15,1556	13,1160	9,9789	14,5206
2. Espace libre du tube, cc.	14,2	12,0	17,0	13,6
3. Le poids de la houille a diminué par le séchage. de, gr.	2,3872	2,0684	2,0024	2,2374
4. Poids d'eau recueillie. gr.	2,3562	2,0543	2,1617	2,3088
5. Différence entre 4 et 3...	— 0,0310	— 0,0141	+ 0,1593	+ 0,0174
6. Gaz extrait par l'évacuation en cc. :				
a) A la température ordinaire	17,5	19,4	»	23,3
b) A 100°	5,4	2,0	»	14,2
c) Volume total	22,9	21,4	113,2	38,0
d) Après la déduction du gaz de l'espace libre...	8,7	9,1	96,0	24,4
7. Dans 1 gr. de houille, furent retenus :				
a) cc. (20°, 720 mm.)	0,57	0,72	9,60	1,71
b) Milligrammes :				
CO^2	0,12	0,08	15,00	1,47
O^2	»	0,04	0,02	0,14
H^2	0,03	»	»	»
N^2	0,10	0,75	1,40	0,85
Au total	0,25	0,87	16,42	2,46

TABLEAU III. — *Essais avec de la houille à gaz.*

	Séché dans un courant de			
	H^2	N^2	CO^2	Air
1. Poids de la houille humide, gr.	16,1125	15,1379	13,9724	14,8030
2. Espace libre du tube, cc.	12,7	13,4	12,5	11,9
3. Le poids de la houille a diminué par le séchage de, gr.	0,1843	0,1646	0,0504	0,1347
4. Poids d'eau recueillie. gr.	0,1795	0,1667	0,1547	0,1545
5. Différence entre 4 et 3...	— 0,0018	+ 0,0021	+ 0,1043	+ 0,0198
6. Gaz extrait par l'évacuation en cc. :				
a) A la température ordinaire	15,6	20,2	42,8	17,6
b) A 100°	1,4	2,0	30,1	5,7
c) Volume total	17,0	22,2	72,9	23,3
d) Après la déduction du gaz de l'espace libre...	4,3	8,8	60,4	11,4
7. dans 1 gr. de houille, furent retenus :				
a) cc. (20°, 730 mm.)	0,27	0,58	4,31	0,77
b) Milligrammes :				
CO^2	0,05	0,07	6,72	0,13
O^2	»	0,05	0,04	0,35
H^2	0,00	»	»	»
CH^4	0,02	»	0,03	0,01
N^2	0,22	0,65	0,56	1,36
Au total	0,29	0,77	7,35	1,85

TABLEAU IV. — *Essais avec du semi-coke.*

	Séché dans un courant de			
	H^2	N^2	CO^2	Air
1. **Poids du coke humide. en gr.**	14,0020	15,1989	15,4621	13,5137
2. **Espace libre du tube. cc.**	12,3	12,7	12,5	12,3
3. **Le poids du semi-coke a diminué par le séchage de, gr.**	0,4491	0,4038	(accroissement) — 0,3462	0,3167
4. **Poids d'eau recueillie. gr.**	0,3895	0,4118	0,4062	0,3480
5. **Différence entre 4 et 3...**	— 0,0596	+ 0,0080	+ 0,7524	+ 0,0313
6. **Gaz extrait par l'évacuation en cc. :**				
a) **A la température ordinaire**	20,0	57,8	350,0	50,6
b) **A 100°**	4,2	2,0	90,0	7,4
c) **Volume total**	24,2	59,8	440,0	58,0
d) **Après la déduction du gaz de l'espace libre...**	11,9	47,1	427,5	45,7
7. **Dans 1 gr. de semi-coke furent retenus :**				
a) cc. (20°, 730 mm.)	0,85	3,10	27,7	3,4
b) **Milligrammes :**				
CO^2	0,06	0,05	49,84	0,70
O^2	0,03	0,04	0,10	0,98
H^2	0,05	»	»	»
CH^4	0,02	0,02	»	0,06
N^2	0,16	4,33	0,80	3,41
Au total	0,32	4,44	50,74	5,15

Le tube à $CaCl^2$ ne fut pesé qu'après que le gaz contenu eut été refoulé par l'air sec.

Pour nous rendre compte si la différence établie entre le changement du poids de l'échantillon et la quantité d'eau recueillie correspondait à la quantité de gaz absorbée, nous avons joint le tube de séchage à une pompe à mercure et nous avons mesuré les volumes des gaz dégagés à la température ordinaire et à 100°. Le mélange de ces denx fractions fut analysé.

Les tableaux I, II, III, IV indiquent les résultats obtenus dans les essais.

Pour rendre les résultats comparables entre eux, nous les avons calculés aussi par rapport au poids du combustible brut (voir le tableau V).

TABLEAU V.

	Séché dans un courant de			
	H^2	N^2	CO^2	Air
I. — *Lignite.*				
1. Diminution du poids 0/0......	8,70	8,16	7,52	7,99
2. Poids de l'eau recueillie 0/0...	8,53	8,07	8,28	8,19
3. Différence entre 2 et 1.........	− 0,17	− 0,09	+ 0,76	+ 0,20
II. — *Houille non collante.*				
1. Diminution du poids 0/0......	15,75	15,77	20,07	15,41
2. Poids de l'eau recueillie 0/0...	15,55	15,66	21,66	15,90
3. Différence entre 2 et 1.........	− 0,20	− 0,11	+ 1,59	+ 0,49
III. — *Houille à gaz.*				
1. Diminution du poids 0/0......	1,14	1,09	0,36	0,91
2. Poids de l'eau recueillie 0/0...	1,11	1,10	1,11	1,01
3. Différence entre 2 et 1.........	− 0,03	+ 0,01	+ 0,75	+0,14
IV. — *Semi-coke.*				
1. Diminution du poids 0/0......	3,21	2,66	− 2,24	2,34
2. Poids de l'eau recueillie 0/0...	2,78	2,71	2,63	2,57
3. Différence entre 2 et 1.........	− 0,13	+ 0,05	+ 4,87	+ 0,23

On remarque que tous les combustibles examinés absorbent à la dessiccation une quantité de gaz du milieu ambiant qui, exprimée

en poids, est la plus petite dans le cas de l'hydrogène et la pins grande dans le cas de l'acide carbonique. Le pouvoir absorbant est particulièrement fort chez le semi-coke qui a retenu presque 5 0/0 de son poids d'acide carbonique. Si l'on pèse le semi-coke séché contenant encore de l'acide carbonique retenu pendant la dessiccation, on trouve donc la teneur en humidité trop faible de 5 0/0. Si les expériences du mémoire du 8e Congrès international ne présentent pas dans la majorité des cas entre les résultats de la dessiccation dans l'hydrogène, l'azote et l'acide carbonique des différences trop remarquables, nous l'expliquons par le fait qu'on a probablement laissé la nacelle séjourner avant la pesée dans un dessiccateur rempli d'air. Seules, les expériences de Lessing furent exécutées dans des conditions semblables aux nôtres. Voici pourquoi il a trouvé dans la dessiccation de la houille au gaz d'éclairage des valeurs différant notamment de celles obtenues avec les autres gaz.

Pour nous faire une idée de la vitesse avec laquelle le gaz absorbé dans le combustible s'échange contre de l'air, nous avons exécuté les essais suivants : Une quantité de semi-coke contenue dans un flacon à tare fut séchée pendant une heure dans un courant d'acide carbonique. Une fois refroidi dans le même gaz, le flacon fut bouché et pesé en tenant compte du fait que l'espace libre du flacon était alors rempli d'acide carbonique. Ensuite nous avons mis le flacon ouvert dans un dessiccateur rempli d'air et nous avons contrôlé toutes les 15 minutes son changement de poids. Un essai analogue fut exécuté avec le courant d'hydrogène avec la différence que l'échantillon était placé dans une nacelle et que l'humidité fut recueillie et pesée. Voici les résultats trouvés :

	Séché dans CO^2	Séché dans l'hydrogène
Poids de l'échantillon, gr.......	1,4524	1,3664
Après la dessication...........	1,4544 (corr.)	1,3387
Après un séjour à l'air sec :		
De 15 minutes.................	1,4414	1,3412
De 30 —	1,4310	1,3432
De 45 —	1,4278	1,3442
De 60 —	1,4258	»
De 90 —	1,4253	»
Poids de l'eau expulsée, gr.....	»	0,0288

De même que dans les expériences des tableaux I à IV nous remarquons que le semi-coke séché dans le courant de CO^2 augmente de poids au lieu d'en diminuer. Ce n'est qu'après le séjour à l'air que le gaz retenu s'évade et que le poids du combustible décroît. Cependant ce processus n'est pas rapide, de sorte qu'au bout de 90 minutes le poids du combustible est plus grand que celui qui devrait correspondre à l'humidité primitivement présente. La déter-

mination de l'humidité par le séchage à l'acide carbonique est toutefois à rejeter. Au contraire le semi-coke séché à l'hydrogène et transporté à l'air sec augmente de poids. La diminution de poids trouvée immédiatement après le séchage (2,03 0/0) concorde à peu près avec le poids de l'eau expulsée (2,11 0/0). Constatons qu'après la dessiccation d'une heure, le semi-coke n'était pas complètement sec, ni dans l'acide carbonique, ni dans l'hydrogène, car le séchage exécuté à 100° pendant plusieurs heures donna un contenu de 2,50 0/0 et le séchage de plusieurs jours à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique donna un contenu de 2,36 0/0.

Le poids des gaz évacués ne concordant pas tout à fait avec la différence entre la diminution de poids du combustible séché et le poids de l'eau retenue, il faut en chercher la cause dans l'évasion d'une petite quantité de gaz peut-être primitivement occlus. Généralement nous n'avons pas déterminé cette quantité par des mesures directes. Des expériences exécutées dans l'azote on peut calculer qu'il s'est évadé d'un gramme de combustible :

De lignite....................	0,0026 gr.	de gaz	
De charbon non collant......	0,0020	—	
De charbon à gaz	0,0006	—	
De semi-coke................	0,0010	—	(1)

Très remarquable est la ténacité avec laquelle les combustibles retiennent l'acide carbonique, une portion notable de ce gaz ne se dégageant qu'au chauffage à 100°.

Quant au séchage dans l'air, il est certain que les combustibles retiennent des deux constituants de l'air surtout de l'oxygène. Celui-ci étant fixé en grande partie chimiquement, ne se degage pas par l'évacuation seule et ne s'échappe qu'au chauffage en forme de CO^2.

Il est possible de calculer des expériences décrites qu'un gramme de lignite séché dans l'air retient après l'évacuation encore $2^{mgr},3$ d'oxygène, le charbon non collant $3^{mgr},8$ et le charbon à gaz — $0^{mgr},1$ d'oxygène. On remarque que dans le dernier cas le séchage ne fut accompagné par aucune addition ultérieure d'oxygène. De même on trouve pour le semi-coke un chiffre négatif de — $2^{mgr},7$ O^2 indiquant que ce combustible n'a retenu aucune quantité ultérieure d'oxygène, mais qu'au contraire il a perdu dans le séchage une partie de l'oxygène qui y était primitivement contenu. Cette conclusion est aussi confirmée par la composition des gaz évacués de ce combustible.

Pour estimer l'importance des fautes accompagnant la méthode habituelle de la détermination indirecte de l'humidité, nous avons exécuté enfin son dosage par le séchage à l'étuve à air à la température de 105° et nous avons déterminé à côté de cela le contenu effectif de l'humidité par le séchage dans un courant d'hydrogène

(1) Par l'évacuation du semi-coke employé, on a trouvé $0^{gr},0043$ de gaz primitivement contenu.

à 105° et par la pesée de l'eau. Dans le dernier cas le séchage complet a exigé 1 h. 1/2. Nous avons trouvé en 0/0 :

	Lignite	Charbon non coll.	Charbon à gaz	Semi-coke
1. Séché à l'étuve :				
a) Pendant 1 heure.........	8,32	15,39	0,88	2,35
b) Pendant 2 heures.......	8,49	15,63	0,97	2,38
c) Pendant 3 heures........	8,63	15,68	»	»
2. Contenu effectif d'humidité.	8,51	15,86	1,17	2,50
3. Différence entre 2 et 1 *a*....	0,19	0,47	0,29	0,15

Les différences entre le contenu effectif d'humidité et les résultats à l'étuve après 1 heure sont donc partout positives et font dans nos cas 0,19, 0,47, 0,29 et 0,15 0/0. L'accès de l'air au combustible pendant le séchage influe sur les résultats d'une façon plus sensible que ne le fait la durée prolongée du séchage (pendant 2 ou 3 h.). La faute provoquée par l'accès de l'air est même partiellement compensée par une plus longue durée du séchage.

Conclusions.

1° Le changement de poids du combustible pendant le séchage est déterminé par les facteurs suivants : *a*) l'évaporation de l'humidité, *b*) l'évasion des gaz occlus primitivement dans le combustible ou se formant par la décomposition de la matière organique, *c*) l'absorption des gaz du milieu ambiant. Le dernier facteur n'est point négligeable;

2° Si le combustible séché est resté dans le gaz employé jusqu'au refroidissement, les différences remarquées chez les combustibles examinés entre la quantité d'eau recueillie et le changement de poids des combustibles furent dans le cas de l'acide carbonique de 0,75 à 4,87 0/0, dans le cas de l'air de 0,13 à 0,49 0/0. S'il est permis à l'échantillon desséché de séjourner pendant un certain temps à l'air sec, une grande partie de CO^2 retenu s'évade; mais même cela fait, la diminution du poids du combustible reste inférieure à la quantité d'eau évaporée. La détermination indirecte de l'humidité par le séchage au courant de l'acide carbonique est toutefois à rejeter;

3° La détermination indirecte de l'humidité par le séchage dans l'hydrogène ou dans l'azote donne des valeurs concordantes jusqu'à 0,1 0/0 avec celles de la détermination directe. Dans le cas du séchage dans l'hydrogène, il est évidemment nécessaire de remplacer, avant la pesée, l'hydrogène contenu dans le vase par de

l'air. Le séchage d'une heure à 100-105° n'étant pas en général suffisant, on doit le prolonger d'une autre heure;

4° La quantité de gaz primitivement contenue dans les combustibles employés ou se formant par le chauffage à 100° peut être évaluée à 0,06-0,26 0/0 pour les houilles et à 0,40 0/0 pour le semi-coke;

5° L'oxygène absorbé par la houille y est fixé en grande partie chimiquement et ne se dégage qu'au chauffage sous la forme de CO^2, tandis que l'oxygène absorbé par le semi-coke peut être dégagé à l'état libre par l'évacuation;

6° L'acide carbonique absorbé par les houilles et les semi-cokes y est retenu assez énergiquement autant que l'évacuation à la température ordinaire n'en extrait qu'une portion.

Laboratoire de Technologie chimique II, École polytechnique tchèque de Brno, Tchécoslovaquie.)

CENTENAIRE
DES DÉCOUVERTES DE CHEVREUL
SUR LES CORPS GRAS

Cérémonie du Dimanche 4 Octobre 1925.

C'est en 1825 que CHEVREUL prit, avec GAY-LUSSAC, le premier brevet d'invention destiné à appliquer industriellement les résultats de ses mémorables découvertes. De ce brevet naquit une industrie nouvelle, celle des bougies stéariques, qui marqua un très important progrès dans la technique de l'éclairage. L'œuvre de Chevreul a été extraordinairement féconde en résultats pratiques : L'industrie de la savonnerie dut à ses découvertes l'impulsion qui la tira de l'empirisme et modernisa ses méthodes. L'industrie de la glycérine trouva dans les « lessives usées » une matière première sans laquelle elle n'aurait pas pu prendre naissance. L'industrie de l'huilerie dut son essor au développement que prirent les applications des corps gras. La fabrication des peintures elle-même doit aux recherches que Chevreul entreprit une large part des progrès qu'elle a réalisés depuis un siècle.

La commémoration de ces découvertes eut lieu le dimanche 14 octobre 1925, au Muséum d'Histoire Naturelle, en présence de M. le Président de la République, sous la présidence de M. le Ministre de l'Instruction publique, assisté de MM. les Ministres de l'Agriculture, des Colonies, du Commerce et de l'Industrie.

Des discours furent prononcés par M. Mangin, membre de l'Institut, Directeur du Muséum; M. Moureu. membre de l'Institut, Président de la Société chimique de France; M. Simon, professeur au Muséum, titulaire de la Chaire qu'occupa Chevreul; M. H. Armstrong, membre de la Société Royale de Londres; M. Dior, ancien ministre, Président de la Société de Chimie industrielle; M. Delbos, Ministre de l'Instruction publique.

Voici le discours que prononça M. Moureu, Président de la Société chimique de France.

Monsieur le Président de la République,
Messieurs les Ministres,
Messieurs,

C'est ici même, de 1813 à 1823, que Chevreul poursuivit ses classiques recherches sur les corps gras. publiées d'abord dans une

série de mémoires aux « Archives du Muséum », il les réunit en un volume en 1823.

En remettant à la présente année la célébration du centième anniversaire de cette publication mémorable, pour la faire coïncider avec celle de la première application industrielle des découvertes proprement scientifiques, le conseil des professeurs du Muséum a tenu à affirmer, une fois de plus, que l'esprit du décret qui créa cet établissement (y donner « l'enseignement des Sciences Naturelles dans toute leur étendue, et spécialement dans leur application à l'Agriculture, aux Sciences Naturelles et aux Arts ») y est toujours fidèlement conservé.

C'est, en effet, en 1825, que Gay-Lussac et Chevreul songèrent, les premiers, à appliquer les acides gras à l'éclairage et prirent un brevet d'invention. Il en sortit une industrie nouvelle, l'industrie des bougies stéariques. Ce que furent ces dix années de recherches dont ce premier brevet fut l'aboutissement pratique, il importe tout d'abord de le rappeler brièvement.

* * *

Chevreul, fils d'un médecin d'Angers, arriva à Paris à l'âge de 17 ans. Admis auprès de Vauquelin dans son laboratoire du Muséum, comme élève bénévole aidant à la préparation du cours de Chimie appliquée aux Arts, il fut nommé quelques années après aide-naturaliste chargé des analyses. En dehors, en effet, des deux chaires de Chimie, le Muséum possédait, à cette époque, un laboratoire d'analyses, mis à la disposition de tous les professeurs qui désiraient en utiliser les services.

La Chimie était alors classée parmi les Sciences naturelles, et, plus encore qu'aujourd'hui, les naturalistes la considéraient comme un auxiliaire indispensable à la poursuite de leurs travaux. Le célèbre abbé Haüy, notamment, qui professait avec éclat la Minéralogie au Muséum, s'attachait dans ses recherches à caractériser l'espèce minérale, à la fois par sa forme cristalline et par sa composition chimique. Chevreul fut ainsi appelé à analyser de nombreux minéraux et aussi quantité de produits organiques : excellents exercices pour l'éducation d'un jeune chimiste.

Les relations que lui valurent ses fonctions avec la plupart des professeurs, parmi lesquels, outre Haüy, on comptait des savants tels que Cuvier, Geoffroy Saint-Hilaire, Jussieu, etc., eurent certainement une grande influence sur la formation de son esprit. Il y eut souvent des discussions passionnées, qui l'obligèrent à beaucoup réfléchir sur les espèces minéralogique, botanique et zoologique. Par analogie, il fut conduit à envisager l'espèce chimique elle-même. Ses recherches personnelles en reçurent l'orientation la plus heureuse.

Le hasard d'un échantillon de graisse altérée, qui fut apporté à Vauquelin en 1811, l'amena, dit-on, à s'occuper de l'étude des corps gras. La Chimie organique, qui fait aujourd'hui notre émerveillement par l'immensité et les richesses de son domaine, n'existait guère encore que de nom. C'est aux vigoureux coups de hache dans

les épaisses broussailles où allait tailler Chevreul qu'il convient, en toute justice, d'en rapporter la véritable origine.

L'opinion qui avait cours au début du XIXe siècle sur la nature chimique des corps gras n'était qu'un chaos de préjugés, au milieu desquels on aurait eu peine à trouver une idée nette. On opposait les huiles fixes aux huiles volatiles et l'on en faisait une espèce chimique unique. Pour expliquer leur grande diversité, on supposait que l'espèce grasse (ou huile) est susceptible, comme les espèces vivantes dont elle émane, d'exister sous une grande variété de formes.

De la saponification, on ne savait rien de précis. L'empirisme avait depuis longtemps appris à fabriquer le savon, en faisant agir sur les corps gras des lessives de cendres végétales, rendues caustiques par la chaux. On imaginait que les graisses se combinent aux alcalis par un acide plus ou moins « enveloppé », et Fourcroy, dont l'opinion faisait autorité, avait émis l'hypothèse, à la suite des découvertes de Lavoisier, que cet acide prend naissance par l'action de l'oxygène sur les graisses en présence des bases. Scheele avait bien découvert, dès l'année 1779, que les huiles et les graisses peuvent fournir un principe sucré soluble dans l'eau, mais ses idées sur leur composition, embuées par la théorie du phlogistique, manquaient totalement de netteté et de précision.

C'est au milieu de tout ce désordre que Chevreul, admirablement préparé aux nouvelles recherches par ses nombreuses analyses de minéraux et de produits organiques, aborda l'étude des corps gras.

Une idée directrice l'amena, dès le début, à des découvertes fondamentales : les huiles et graisses ne doivent pas être une espèce unique. Il leur manque un caractère essentiel, celui de la composition chimique invariable. L'espèce chimique, Chevreul l'avait déjà définie, et sa définition est restée un modèle d'une perfection achevée : « L'espèce, dit-il, est une collection d'êtres identiques par la nature, la proportion et l'arrangement de leurs éléments..... Ces composés, dont on ne peut séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer la nature, je les nomme principes immédiats. » Rien n'y manque. Observons, en particulier, que de la notion d'arrangement des éléments devait sortir un jour, logiquement et sûrement, celle de l'isomérie avec toutes ses conséquences. Chevreul annonçait ainsi les travaux, pourtant si lointains, de Pasteur, de Le Bel et de Van t'Hoff sur la Chimie dans l'espace.

Puisque les graisses n'avaient pas toutes une composition chimique identique, c'est que, apparemment, semblables aux roches, qui sont très souvent des agrégats d'espèces minéralogiques différentes, elles devaient être aussi des agrégats de divers principes immédiats associés en proportions variables. Et Chevreul de se mettre à l'œuvre pour tenter de séparer ces substances. En quelques années il mit au jour toute une série de corps nouveaux : les acides butyrique, phocénique, caproïque, caprique, margarique, stéarique, oléique, retirés de diverses graisses animales; l'éthal, extrait du blanc de baleine; la cholestérine, extraite des calculs biliaires. Chevreul reconnaissait enfin la présence de glycérine combinée dans presque toutes les huiles et graisses, et il indiquait son

caractère alcoolique. D'un seul coup la nature des corps gras était révélée d'une manière si complète que rien d'essentiel ne devait, par la suite, y être changé.

Chevreul annonce que les corps gras sont des sortes de sels, des combinaisons d'acides avec des alcools. Les acides peuvent varier, les alcools aussi. Parmi les acides, il en est de volatils, on les rencontre dans les beurres de vache et de chèvre, dans les huiles de dauphin et de marsouin. D'autres sont fixes et liquides comme de l'huile, d'autres solides et durs comme la cire. Parmi les alcools, la glycérine est de beaucoup le plus abondant et le plus fréquent; on peut en rencontrer d'autres, comme l'éthal et la cholestérine.

Le caractère gras est dû aux acides, qui constituent souvent les neuf dixièmes de l'huile ou de la graisse.

La saponification dédouble ces sortes de sels en leurs composants : les acides se combinent avec les alcalis, les alcools deviennent libres. Si l'on vient à décomposer les savons par un acide fort, les acides gras sont libérés à leur tour, et l'on constate que l'opération qui a consisté à séparer acides gras et alcools se traduit par une augmentation de poids : le dédoublement s'est accompagné d'une fixation d'eau. L'oxygène de l'air n'intervient pas dans la saponification, comme le croyait Fourcroy, puisqu'on peut tout aussi bien l'effectuer dans le vide qu'à l'air libre.

La diversité de caractère des différentes graisses n'est pas due à quelque propriété mystérieuse qui leur serait communiquée par l'espèce animale ou végétale dont elles proviennent; elle tient à ce que ce sont des agrégats en proportions variables de principes immédiats distincts.

Des résultats aussi remarquables et aussi nets, en jetant des flots de lumière où régnaient préjugés et empirisme, étaient décisifs. Obtenus en si peu de temps, et l'on devine avec quels misérables moyens, ils portent la marque du génie. Et, à plus d'un siècle de distance, ils font encore notre admiration.

* * *

Que dire maintenant des applications ? « Chaque page du Traité des corps gras, écrit J.-B. Dumas, contenait en germe une industrie nouvelle. » C'est de la découverte des acides gras volatils, dont les éthers sont doués d'une odeur agréable, que l'industrie des parfums synthétiques tire son origine. L'industrie des savons doit à Chevreul la théorie qui lui sert de guide, et elle lui a valu de nombreux et importants perfectionnements. L'emploi de l'acide oléique pour la préparation des laines au tissage est depuis longtemps devenu général. Les acides stéarique et palmitique, solides et durs comme la cire, et beaucoup moins onéreux, l'ont remplacée dans la fabrication des bougies. L'industrie de la glycérine, base, entre autres, de celle des dynamites, n'est-elle pas, elle aussi, une application directe des découvertes de Chevreul ?

C'est une vérité bien connue que les savants ne sont généralement pas aptes à tirer personnellement profit de leurs travaux. Chevreul ne fit pas exception à la règle. Le brevet qu'il prit, en

commun avec Gay-Lussac, ne rapporta rien à ses auteurs. On a dit qu'il n'était pas industriellement applicable. Nous ne chercherons pas dans quelle mesure ces affirmations n'eurent pas pour but d'excuser une injustice. Une chose est sûre : Chevreul ne reçut jamais la moindre part des bénéfices que réalisèrent par la suite tous ceux qui, dans le monde entier, exploitèrent ses découvertes.

Si, à la vérité, les deux jeunes docteurs en médecine Milly et Motard, qui abandonnèrent leur profession pour monter en grand la fabrication de l'acide stéarique, durent dépenser, pour la mettre au point, des sommes assez élevées et beaucoup d'énergie, ils n'apportèrent, en fait, rien d'absolument nouveau dans leur procédé. Le brevet Gay-Lussac-Chevreul préconisait les techniques essentielles : pour la saponification, l'emploi des bases alcalines et des autres bases, y compris la chaux, avec l'utilisation de la pression en autoclave, et, pour la séparation des acides gras solides et des acides gras liquides, l'emploi de la pression à chaud et à froid. Il serait injuste, toutefois, de ne pas reconnaître le mérite de Bouis, qui démontra plus tard la possibilité d'opérer la saponification par une quantité d'alcali notablement inférieure à celle qu'exige le calcul théorique, et ceux de Milly lui-même, qui inventa la mèche nattée à l'acide borique.

Avant la bougie d'acide stéarique, on ne connaissait que la bougie de cire, qui était d'ailleurs un objet de luxe, ne servant qu'à l'éclairage des édifices du culte et des salons. La bougie stéarique pénétra peu à peu jusque dans les intérieurs les plus humbles. Elle remplaça les antiques chandelles coulantes et fumeuses, et les mouchettes, sorte de ciseaux spécialement réservés à l'opération du mouchage, devinrent des objets de musée.

Vers le milieu du siècle, la bougie stéarique était répandue dans la plupart des pays du monde. Et J.-B. Dumas, en remettant à Chevreul, en 1852, le grand prix (douze mille francs) de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, pouvait s'exprimer ainsi : « C'est par centaines de millions qu'il faudrait compter les produits auxquels vos découvertes ont donné naissance. La France, l'Angleterre, la Russie, la Suède, l'Espagne, le monde entier, trouvent dans leur emploi une source de nouvelles jouissances, de bien-être et de salubrité. »

A l'Exposition Universelle de 1855, nombreux furent les exposants de l'industrie de la stéarinerie. Le jury décerna à Chevreul une grande médaille d'honneur, dédommagement bien médiocre, on l'avouera, pour les injustices d'une législation, du reste toujours en vigueur, qui n'accorde aucun droit à la propriété scientifique et exclut les savants de toute participation au profit que peut procurer à d'autres l'exploitation de leurs découvertes. Souhaitons que les pouvoirs publics ne tardent pas trop longtemps à se préoccuper d'un état de choses aussi manifestement inique.

A partir de ce moment, l'industrie de la stéarinerie a connu une période de très grande prospérité. Il suffira de rappeler qu'en 187?, la production de la France dépassait 300.000 quintaux et atteignait une valeur de cinquante-cinq millions de francs (francs or, avec leur pouvoir d'achat de l'époque).

Certes, la bougie est bien déchue de cette splendeur. Le gaz de houille, le pétrole, l'électricité sont venus, et sa consommation a beaucoup diminué dans les pays civilisés. Cependant la bougie vivra. La bougie, c'est la lumière passe-partout, que chacun peut emporter dans sa poche. Elle reste la providence du cycliste ou du voiturier que la nuit surprend démuni d'éclairage moderne. C'est la lumière qui ne trahit jamais et dont l'emploi nous ôte tout souci de fuites et d'explosions. Et, à notre époque de progrès, partout on tient prudemment en réserve quelques paquets de bougies. En fait, la plupart des pays d'Europe fabriquent encore, pour eux-mêmes ou pour l'exportation, d'assez gros tounages de stéarine.

Il faut même prévoir, pour l'industrie des acides gras, tout un essor nouveau. Demain peut-être, ils seront notre suprême ressource comme combustibles liquides. Si nous sommes, en effet, contraints, par la pénurie de pétrole ou autres carburants, de brûler des huiles végétales et animales dans nos moteurs, comme nos pères en brûlaient dans leurs lampes, la glycérine étant un produit trop précieux et d'ailleurs doué d'un trop faible pouvoir calorifique pour un tel usage, il faudra déglycériner ces huiles, et les acides gras libérés seront d'excellents combustibles.

On peut être assuré que les découvertes de Chevreul rebondiront toujours pour quelque application nouvelle, parce que la glycérine, avec ses trois fonctions alcooliques portées par une molécule très simple, et les acides gras, par leurs longues chaînes carbonées et leur forte teneur en carbone, sont des substances susceptibles d'une infinité de transformations.

Faut-il ajouter qu'avec la marche de la civilisation, les usages des corps gras sont en perpétuel développement? Alimentation, savonnerie, stéarinerie, peintures, linoléums, tannerie, tissage des étoffes, graissage des moteurs, fabrication des explosifs, telle est la liste, et encore est-elle incomplète, de leurs usages.

* * *

Pourquoi Chevreul, après des succès aussi brillants, n'a-t-il pas poursuivi méthodiquement l'étude des corps gras? Avec une telle maîtrise, que n'eût-il pas découvert encore? Il ne revint sur le sujet que de loin en loin au cours de sa longue carrière, par des études, intéressantes sans doute, mais d'une moindre portée que les premières.

Sur la demande du Gouvernement, il étudia, de 1850 à 1856, les huiles siccatives et les peintures. Nous lui devons les premières notions scientifiques sur la dessiccation des huiles et sur les phénomènes d'ordre physico-chimique qui la provoquent. C'est lui qui montra que la transformation des peintures en une pellicule solide n'est pas une dessication au sens strict du mot et qu'elle s'accompagne de la fixation d'oxygène de l'air. Son travail, où les aperçus originaux abondent, reste, aujourd'hui encore, l'un des plus importants qui aient été exécutés sur cette difficile question. Chevreul mit le premier en lumière l'influence des catalyseurs d'oxydation, et il entrevit même les actions anti-oxygènes.

Mentionnons enfin ses recherches sur les graisses de laine, dont il reconnut l'extrême complexité de composition et d'où il ne retira pas moins de vingt-neuf substances, tout en estimant d'ailleurs que l'analyse immédiate n'en était pas achevée.

Autre grand sujet de regret, Chevreul, dont les idées et les méthodes eurent pourtant une si grande influence sur les progrès de la Chimie, ne sut pas grouper des chercheurs autour de lui, et il n'en eut même jamais le goût ni le désir. Et c'est là certainement une des causes principales qui firent que la vive lumière apportée par ses travaux dans le domaine des corps gras ne continua pas à briller de tout son éclat dans notre pays.

Son exemple, cependant, suscita, en France même, différentes recherches, exécutées par Bussy, Le Canu, Frémy, Bayen, Bouis, Berthelot, Wurtz. Berthelot, notamment, parvint à réaliser la synthèse des glycérides, et ce travail (1854), apparaît encore comme un de ses plus beaux titres de gloire.

Mais, depuis plus d'un demi-siècle, c'est à l'étranger qu'ont été accomplis les progrès les plus remarquables, aussi bien sur le terrain de la Science pure que sur celui de l'utilisation pratique. Les méthodes d'analyses commerciales mises en œuvre dans le monde entier portent presque toutes des noms étrangers; et l'on ne saurait contester que le mémoire du chimiste autrichien Hübl sur les acides gras liquides ne soit, après le Traité des corps gras de Chevreul, la publication qui a le plus contribué à faire progresser nos connaissances sur la nature chimique des huiles et le développement de leurs applications.

C'est dans les pays de langue allemande que l'on trouve, à l'heure actuelle, le plus de chimistes spécialisés dans l'étude des graisses. Dans de nombreux laboratoires, officiels ou privés, tout un bataillon de travailleurs poursuivent des recherches originales ou étudient les applications que peuvent suggérer les publications parues dans les périodiques scientifiques du monde entier. Et nous devons à la vérité de reconnaître que c'est en Allemagne que furent fixées, pour la première fois, les conditions pratiques de l'hydrogénation catalytique des huiles en vue de leur transformation en graisses solides, application directe, et combien grosse de conséquences pour toute une branche de l'industrie et du commerce, des belles découvertes de nos compatriotes Paul Sabatier et J.-B. Senderens.

Sans être aussi poussée, l'étude des corps gras, chez nos amis les Anglais, est loin d'être négligée. Les Lewkowitsch, les Armstrong, les Chapmam, et bien d'autres, sont des noms qui font partout autorité : l'Imperial Institute, chargé d'étudier toutes les matières utiles fournies par les colonies, réserve aux oléagineux une part importante de ses ressources et de son activité. Très remarquables aussi sont les résultats obtenus par les chimistes japonais, qui ont découvert dans les foies de diverses espèces de poissons des hydrocarbures très abondants analogues à ceux des pétroles.

Si, dans la patrie de Chevreul, nous pouvons être fiers d'un lointain passé, notre position dans le passé récent et dans le présent est beaucoup plus modeste. Du côté officiel comme du côté privé,

combien délaissé est, hélas! ce chapitre de la Science! Et ce ne sont pas les quelques efforts dispersés, d'ailleurs fort rares, qui peuvent suffire à faire revivre une si belle tradition.

Et cependant, toutes les industries qui doivent leur naissance ou leurs progrès à l'œuvre de Chevreul n'y sont-elles pas directement intéressées? Il est hors de doute, pour n'envisager que cet aspect du problème, que la culture des plantes oléagineuses de notre beau domaine colonial, par des procédés scientifiques établis avec la collaboration des botanistes et des chimistes, produirait, en qualité comme en quantité, une notable amélioration de leur rendement, et que nous disposerions ainsi, non seulement de toutes les huiles nécessaires à notre consommation — et l'on sait combien nous en sommes loin — mais encore un large surplus, qui serait une précieuse matière d'échange.

***

Messieurs, on a dit de Chevreul qu'il fut un chimiste naturaliste, et cette épithète doit résonner agreablement dans cette enceinte. « Toute sa philosophie, a dit Berthelot, est renfermée dans cette notion de l'espèce qui préoccupait si fort les botanistes, les zoologistes et les minéralogistes de son temps, et à laquelle il s'était particulièrement attaché. Les opérations qu'il a décrites avec tant de soin sont d'ordre purement analytique; il y manque une notion fondamentale, celle de la synthèse, celle de la puissance créatrice de la Chimie, sur laquelle reposent ses progrès et son rêve. » Berthelot observe toutefois : « Il fit œuvre de bon travailleur dans l'ordre des connaissances de son époque. On n'est en droit d'en réclamer davantage à aucun d'entre nous. »

Et d'ailleurs, ajouterons-nous, sont-ils dans la logique ceux qui voudraient faire dater la Chimie organique du jour où, avec Wœhler reconstituant de toutes pièces l'urée, fut réalisée la première synthèse? Certes, il faut admirer sans réserve les progrès magnifiques que la Chimie organique doit aux méthodes synthétiques. Mais on est forcé de reconnaître que, hormis quelques domaines, comme ceux des matières colorantes, médicamenteuses ou odorantes, où la synthèse a fait merveille, les produits de synthèse n'ont pas remplacé les produits naturels, et que c'est toujours à ces derniers que nous devons recourir. Et elle est sans doute encore lointaine l'époque où l'homme se nourrira avec du pain de synthèse et où il se vêtira avec du coton et de la laine de synthèse.

En vérité, si notre engouement pour la Chimie organique fondée sur la synthèse a été légitime, soyons justes aussi pour la Chimie des organes végétaux et animaux, et constatons, en fait, que celle-là s'est simplement juxtaposée, sans la remplacer, à celle-ci Et qu'il nous soit permis, en ce jour où nous glorifions l'initiateur des principes immédiats, d'émettre le vœu que, tout en nous efforçant d'accroître sans cesse la puissance créatrice de la synthèse, nous prêtions désormais une attention moins distraite au domaine, illimité lui aussi, des principes immédiats. Qu'ils soient à l'avenir

moins rares, quels que puissent d'ailleurs être leurs succès, ceux qui cultiveront cette branche de la Science, où les sollicitent tant de découvertes, qui nous aideront à mieux pénétrer le secret de la vie et à améliorer encore et toujours la condition humaine. Comme les Lettres et les Arts, comme toutes les disciplines de l'esprit, les Sciences se revivifient en remontant à leurs sources. La Chimie organique est fille des Sciences naturelles; et, si elle venait jamais à renier ses origines, outre que, malgré toute leur noblesse, elle ferait figure de parvenue, c'est gratuitement que, par surcroît, elle abandonnerait tout un élément fécond de vitalité nouvelle et de progrès.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 117. — Sur les températures critiques absolues, par M. Maurice PRUD'HOMME.

(10.9.1925.)

I. Relations par groupes de quatre, de trois et de deux corps.

Soient trois corps simples, capables, en se combinant entre eux, de donner des composés binaires ou ternaires, et comparons quatre de ces composés. La différence des temp. crit. absolues de deux d'entre eux, convenablement choisis, est la même que celle des deux autres.

En prenant comme exemple les dérivés du carbone, de l'oxygène et du soufre, on trouve :

CS^2	550	$CS^2 - CO^2 = 246$	$CS^2 - COS = 172$
CO^2	304	$COS - CO = 246$	$CO^2 - CO = 172$
CO	132		
COS	378		

On en déduit :

$$CS^2 + CO = COS + CO^2 = 682$$

Cette équation représente la réaction chimique, l'égalité des sommes des temp. crit. et de celle des poids moléculaires :

$$76 + 28 = 60 + 44 = 104$$

Il en est de même dans le cas suivant :

SO^3	606	$SO^3 - SO^2 = 176$	$SO^3 + CO = SO^2 + CO^2$
SO^2	430	$CO^2 - CO = 172$	$80 + 28 = 64 + 44$
CO^2	304		
CO	132		

Quelquefois, un des corps simples peut remplacer un des corps composés :

H^2O	647	$H^2O - SO^2 = 217$
SO^2	430	$H^2S - O = 218$
H^2S	373	
O	155	

Les deux séries suivantes comprennent des dérivés hydrogénés et chlorés du carbone :

CCl^4	556	$CCl^4 - C^2H^5Cl = 102$
C^2H^5Cl	454	$CH^2Cl^2 - CH^3Cl = 102$
CH^2Cl^2	518	
CH^3Cl	416	

Dans la seconde, intervient un des corps simples :

CCl^4	555	$CCl^4 - HCl = 230$
CiI^4	191	$Cl - CH^4 = 228$
HCl	325	
Cl	419	

Avec l'alcool et l'éther méthyliques, joints au méthane et à l'anhydride carbonique, on a :

CH^4O	513	$CH^4O - C^2H^6O = 113$
C^2H^6O	400	$CO^2 - CH^4 = 113$
CO^2	304	
CiI^4	191	

L'acétone, le formiate d'éthyle et le propane, tous les trois en C^3 et l'eau, donnent :

C^3H^6O	507	$C^3H^6O - C^3H^8 = 137$
$C^3H^6O^2$	512	$H^2O - C^3H^6O^2 = 135$
C^3H^8	370	
H^2O	647	

Série des éthers, formiate, acétate, propionate, butyrate de méthyle :

$C^2H^4O^2$	485
$C^3H^6O^2$	507
$C^4H^8O^2$	531
$C^5H^{10}O^2$	554

Les différences d'un terme à l'autre, des temp. crit. de cette série sont 22, 24, 23, c'est-à-dire pratiquement égales. La différence des poids moléculaires est aussi constante, $CH^2 = 14$. Le cas est analogue à celui des dérivés oxygénés et sulfurés du carbone, ou des composés oxygénés du soufre et du carbone.

Dérivés de l'azote :

NH^3	405	$NH^3 - N^2O = 96$
N^2O	309	$N - H = 95$
N	127	
H	32	

Série du cyanogène et des nitriles :

CN	397	$C^2H^3N - CN = 151$
C^2H^3N	548	$C^3H^5N - NH^3 = 152$
C^3H^5N	558	
NH^3	406	

Les trois séries suivantes ne renferment que trois termes au lieu de quatre :

H^2O	647	$H^2O - C^2H^6O = 131$
C^2H^6O	516	$CO = 132$
CO	132	

La différence des temp. crit. des deux premiers est égale à la temp. crit. du troisième.

H^2O	647	$CH^4 + CO = 323$
CO	132	$H^2O = 2 \cdot 323$
CH^4	191	

La somme des temp. crit. des deux derniers est égale à la moitié de la temp. crit. du premier.

N^2O	309	$N^2O = 309$
NO	179	$NO + N = 306$
N	127	

La temp. crit. du premier terme est égale à la somme des temp. crit. des deux autres.

Les relations par groupes de deux corps sont des relations d'égalité entre les temp. crit. de ceux-ci :

COS	378	SO^3	606	CS^2	550	$CH^3.OH$	513
H^2S	373	$2.CO^2$	608	CCl^4	556	$C^2H^5.OH$	516

ou entre des groupes différents de deux corps .

$$CO^2 - CO = SO^3 - SO^2 = CO^2 - COS = 174$$

Le cas le plus intéressant est le suivant :

H^2O	647
HCl	324

La temp. crit. de H^2O est le double de celle de HCl. Les poids moléculaires respectifs des deux corps étant 18 et 36,5, on a $MT_c = M'T'_c$ à 0,15 0/0 près. Les temp. crit. sont en raison inverse des poids moléculaires.

II. L'additivité dans les températures critiques.

En examinant de près les valeurs des temp. crit. de CS^2 et de CO^2, qui figurent tout au début de ce travail, j'avais été frappé de voir qu'elles sont la moitié de celle de S et le double de celle de O. Ces résultats m'ont incité à étendre ce mode d'investigation à d'autres corps et finalement à formuler la règle suivante :

La temp. crit. d'un corps composé inorganique est égale à la somme de multiples ou de fractions simples des temp. crit. des composants :

SO^3 606 (1) se décompose en $\frac{3}{2} O + \frac{1}{3} S$ 600

SO^2 430 — $O + \frac{1}{4} S$ 432

(1) Les T_c de $SO^3 = 606°$, de $S = 1100°$, de $P = 870°$, ainsi que tous les nombres suivis de (calc.) ont été calculés au moyen de la *Règle des trois températures*. Toutes les autres temp. crit. sont tirées du *Recueil des Constantes physiques* (1913) et des *Landolt's Tabellen* (1912).

H^2O	647	se décompose en	$3H + 3{,}5\ O$	639 ou $4H + 3{,}33\ O$ 644
H^2S	373	—	$3H + \frac{1}{4} S$	371
HCl	325	—	$\frac{3}{2} H + \frac{2}{3} Cl$	327
NH^3	405	—	$2N + 3\left(\frac{3}{2} H\right)$	398
NO	178	—	$N + \frac{1}{3} O$	178
N^2O	309	—	$2N + \frac{1}{3} O$	306
NO^2	444	—	$N + 2\ O$	437
PH^3	324	—	$\frac{1}{3} P + H$	322
PCl^3	558	—	$\frac{1}{6} P + Cl$	564
PBr^3	714	—	$\frac{1}{6} P + Br$	720

Dans les corps composés renfermant un métal, la temp. crit. du métal n'intervient pas.

$TiCl^4$	631		$\frac{3}{2}$ Cl	628
$GeCl^4$	550		$\frac{4}{3}$ Cl	556
$SbCl^3$	842 (calc.)		2 Cl	838
$AsCl^3$	629		$\frac{3}{2}$ Cl	628
$SnCl^4$	627 (calc.)	592 (obs.)	$\frac{3}{2}$ Cl	628
$SnBr^4$	776 (calc.)		$\frac{4}{3}$ Br	766
$GaCl^3$	836 (calc.)		2 Cl	838
$GaCl^2$	1245 (calc.)		3 Cl	1257

On peut remarquer que pour les chlorures de gallium les temp. crit. sout exactement en raison inverse du nombre d'atomes de Cl, renfermés dans chacun d'eux.

Les composés du Si semblent faire exception à la règle énoncée précédemment, relative aux métaux :

SiH^4	273	CH + 81	273
$SiCl^4$	501	Cl + 82	501
$SiBr^4$	656	Br + 81	656

Après attribution de valeurs entières de H, Cl et Br (aucune fraction ne se montrant acceptable), il reste un résidu constant de

81 degrés, qu'il y a lieu, semble-t-il, d'attribuer à la même fraction inconnue de la temp. crit. du silicium. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'à SiH^4 correspond, comme à CCl^4, la valeur en temp. crit. de 6 H, que Si et C appartiennent à la même famille et que la valeur de la temp. crit. du carbone n'intervient pas, comme on le verra, dans les composés de ces corps, qui n'en renferment qu'un seul atome.

La différence entre les temp. crit. observées et la somme des temp. crit. des éléments, affectées d'un coefficient, ne dépasse pas quelques unités. L'accord peut donc être considéré comme très satisfaisant.

Il reste à élucider quelle est la participation des temp. crit. des éléments, et comment se fait leur répartition. Les composés oxygénés du soufre et de l'azote montrent immédiatement l'influence du nombre des éléments dans la molécule, ainsi que celle des liaisons des atomes entre eux.

Des deux schémas ci-dessous, le premier correspond à la formule chimique du corps : dans le second, chaque atome représente la valeur numérique en degrés absolus de sa temp. critique.

$$\begin{array}{c} O = S = O \\ \| \\ O \end{array} \qquad \begin{array}{c} \frac{1}{2}O - \frac{S}{3} - \frac{1}{2}O \\ \frac{1}{2}O \end{array}$$

$$O = S = O \qquad \frac{1}{2}O - \frac{S}{4} - \frac{1}{2}O$$

On voit que le nombre des $\frac{1}{2}$ O est justement celui des O de la formule chimique, 3 et 2. Quant aux coefficients de S, ils sont $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{4}$ c'est-à-dire en raison inverse du nombre d'atomes, 4 et 3, dans chaque molécule.

III. Corps composés renfermant un seul atome de carbone (1).

Pour ces composés du carbone, la règle d'additivité ne met en jeu que les temp. crit. des éléments combinés au carbone. Et cette exclusion ou cette abstention de la temp. crit. du carbone s'explique ainsi.

Le carbone de poids atomique 12, déterminé par l'analyse de ses composés avec l'oxygène, l'hydrogène, etc., est en réalité pour nous un élément inconnu. Nous ignorons tout de ses propriétés physiques, densité, chaleur spécifique, indice de réfraction, etc.

Les formes sous lesquelles le carbone non combiné à d'autres éléments (houille, graphite, diamant) se présente sur notre globe,

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37-38, p. 364.

correspondent toutes à des produits de condensation en molécules complexes d'un grand nombre d'atomes de carbone pur.

Le charbon, pour employer un terme générique, n'a pu être fondu, ni volatilisé aux plus hautes températures dont nous disposons.

Sa désintégration en atomes libres et sa transformation en vapeur exigeraient une température de plusieurs milliers de degrés, comparable à celle du soleil.

La temp. crit. du carbone, plus élevée encore que sa température de volatilisation est irréalisable sur notre globe : elle est donc pour nous inexistante. On conçoit alors très bien que cette quantité, imaginaire en quelque sorte, n'ait pas à entrer en ligne de compte dans la règle d'additivité des temp. crit. pour les composés du carbone. C'est ce que montrent les exemples suivants :

CS^2	550	se décompose en	$\frac{1}{2}S$	550
CO^2	304	—	$2O$	308
COS	378	—	$\frac{1}{4}S + \frac{2}{3}O$	378
CH^4	191	—	$4\left(\frac{3}{2}\right)H$	192
CCl^4	556	—	$4\left(\frac{1}{3}\right)Cl$	558
CH^2Cl^2	518	—	$Cl + 3H$	515
$CNCl$	555 (calc.)	—	$N + Cl$	546
$CNBr$	659 (calc.)	—	$\frac{2}{3}N + Br$	659
$C(NO^2)^4$	685 (calc.)	—	$3N + 2O$	689

D'ailleurs, cette conception, tout hypothétique qu'elle puisse paraître, se trouve corroborée par l'étude des composés organiques renfermant plus d'un atome de carbone. On verra que le carbone prend sa part dans l'élaboration des temp. crit., mais son action n'est jamais isolée. Elle se manifeste par l'intermédiaire de groupes d'atomes, dans lesquels il entre comme élément constituant, et dont toutes les valences ne sont pas saturées.

Quels rapports de filiation existe-t-il entre le carbone qu'on pourrait appeler *vivant*, celui des feuillages et des plantes. qui varie constamment et s'accroît, le carbone condensé inerte (charbons de terre, graphite, diamant, etc.) et le carbone *extra* ou *supraterrestre* que nos mains n'atteindront jamais?

Mais ce sont là problèmes en dehors de notre sujet.

IV. Composés organiques renfermant plus d'un atome de carbone.

Nous commencerons par les *hydrocarbures*, et en particulier par ceux des deux séries C^nH^{2n+2} et C^nH^{2n}.

Mais tout d'abord nous comparerons l'éthane CH^3-CH^3 et l'acétylène CH≡CH, qui ont des temp. crit presque identiques. 305 et 308. On voit que celui-ci a deux valences échangées entre les C de plus que l'éthane et quatre valences de H en moins ; donc, deux valences de C équivalent à quatre de H, ou une de C à deux de H. En évaluant le total des valences échangées en valences de H, on trouve que leur nombre est le même pour les termes des deux séries. ayant même nombre d'atomes de C : pour éthane et éthylène 8, propane et propylène 12. *n*-butane et *n*-butylène 16, *n*-pentane et *n*-amylène 20. L'hexane, l'heptane, l'octane et le décane ont 24, 28, 32 et 40 valences.

Le tableau suivant montre que :

Les hydrocarbures à même nombre de valences ont la même température critique, à l'exception pourtant de l'éthane 305 et de l'éthylène 283.

I.	Ethane......	CH^3-CH^3..................	305	305
II.	Ethylène....	CH^2=CH^2..................	283	283
III.	Propane	CH^3-CH^2-CH^3.............	370	370
IV.	Propylène...	CH^3-CH=CH^2.............	370	370
V.	*n*-Butane ...	CH^3-CH^2-CH^2-CH^3........	422	422
VI.	*n*-Butylène..	CH^3-CH=CH-CH^3.........	423	423
VII.	*n*-Pentane ..	CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3 ...	470	474
VIII.	*n*-Amylène..	CH^3-CH^2-CH=CH^2........	475	474
IX.	Hexane	CH^3.CH^2.$(CH^2)^2$.CH^2.CH^3.	508	526
X.	Heptane.....	CH^3.CH^2.$(CH^2)^3$.CH^2.CH^3.	540	570
XI.	Octane......	CH^3.CH^2.$(CH^2)^4$.CH^2.CH^3.	569	620
XII.	Décane	CH^3.$CH^2$$(CH^2)^6$.$CH^2$.$CH^3$..	603	720

De I	on tire	CH^3........	152
De III	—	CH^3.CH^2...	185
De IV	—	CH=CH^2 ...	185
De V	—	CH^2-CH^2...	52

Ce travail de dissection permet de reconstituer par la somme des valeurs partielles des divers groupes les temp. crit. observées avec une différence, quand elle existe, de quelques degrés, du moins jusqu'à l'hexane. La seconde colonne de nombres représente les résultats ainsi obtenus.

Nous donnerons, comme exemple de ce mode de calcul, le *n*-amylène :

CH^3.CH^2-CH^2-CH=CH^2.............. 474
185 + 52 + 52 + 185...................... 474

La temp. crit. des hydrocarbures peut se décomposer en groupes de valeur bien déterminée, dont la somme la reproduit intégralement.

Comme on pouvait s'y attendre, il existe une relation entre la temp. crit. et le nombre N des valences de l'hydrocarbure considéré.

La temp. crit. est une fonction exponentielle du nombre des valences.

$$T_c = CV^n \qquad n = 0,489 \qquad \text{Log } C = 2,03911$$

Cette formule donne :

	T_c obs.	T_c calc.	$T_c = CV^n$
Ethane	305	305	303
Propane	370	370	369
Butane	423	422	424
Pentane	475	474	474
Hexane	508	526	518
Heptane	540	576	559
Octane	569	620	595
Décane	603	720	664

A partir de l'hexane les différences sont très sensibles, mais il se trouve que la temp. crit. donnée par la formule exponentielle est la moyenne entre la temp. crit. observée et celle calculée par la somme des valeurs des groupes.

Cette méthode de décomposition des temp. crit. en groupes, ayant une valeur propre, a été appliquée à d'autres séries de composés organiques, de fonctions chimiques variées ; par exemple les *alcools*.

Alcool	méthylique ..	$CH^3.OH$	513	483	482
—	éthylique	$CH^3.CH^2.OH$	516	516	516
—	propylique ...	$CH^3.CH^2.CH^2.OH$ ...	537	538	540
—	butylique ...	$CH^3.(CH^2)^2CH^2OH$ ...	560	560	560
—	*i*-amylique ..	$CH^3(CH^2)^3.CH^2.OH$ ..	582	582	576

On se sert des groupes de valeur connue par les hydrocarbures, soit CH^3 152, CH^3-CH^2 185 et CH^2CH^2 22 (1). La première colonne de nombres représente les temp. crit. observées, et la seconde, les temp. crit. calculées au moyen des groupes.

On a déterminé ainsi la *valeur de OH 331* qui est parfaitement la même pour les quatre derniers alcools. L'alcool méthylique fait exception, mais en prenant la valeur calculée 483, au lieu de la valeur observée 513, on trouve $483 - 152 = 331$, c'est-à-dire le même nombre.

On peut aussi calculer la valeur du groupe $CH^2.OH$ pour les quatre derniers alcools, et l'on trouve 364, 352, 353, 353 c'est-à-dire $22 + 331$.

La troisième colonne représente les nombres obtenus avec la formule $T_c = CV^n$ ou $n = 0,1462$ et Log C = 2,53661.

Les nombres V des valences sont respectivement 10, 16, 22, 28 et 34.

On remarquera que cette formule donne pour l'alcool méthylique le même nombre 482, que celui obtenu par la somme des valeurs des groupes.

Les *éthers-sels* donnent des résultats analogues à ceux obtenus avec les hydrocarbures et les alcools.

(1) Pour les *hydrocarbures et les éthers-oxydes* $CH^2.CH^2$ est 52, mais pour les alcools, les *éthers-sels* et les acides gras, il est 22.

Leur formule générale est $C^nH^{2n}O^2$ et le nombre des valences est égal à $6n + 4$.

I.	Formiate méthyle...	$HCO^2.CH^3$	485	475	474
II.	Formiate éthyle.....	$HCO^2.CH^2.CH^3$	508	508	505
III.	Acétate méthyle....	$CH^3.CO^2.CH^3$	507	496	505
IV.	Formiate propyle...	$HCO^2.CH^2.CH^2.CH^3$	530	530	530
V.	Acétate éthyle......	$CH^3.CO^2.CH^2.CH^3$	529	529	530
VI.	Propionate méthyle.	$CH^3.CH^2.CO^2CH^3$	530	530	530
VII.	Formiate butyle....	$HCO^2(CH^2)^2.CH^2CH^3$	551	552	551
VIII.	Acétate propyle....	$CH^3CO^2.CH^2.CH^2CH^3$	551	551	551
IX.	Propionate éthyle...	$CH^3CH^3.CO^2.CH^2.CH^3$	551	562	551
X.	Butyrate méthyle...	$CH^3CH^2.CH^2.CO^2CH^3$	551	551	551
XI.	Acétate butyle......	$CH^3CO^2(CH^3)^2.CH^2.CH^3$	578	573	570
XII.	Butyrate éthyle.....	$CH^3.CH^2.CH^2.CO^2CH^2CH^3$	577	573	570

On voit que les éthers renfermant le même nombre d'atomes de carbone ou de valences ont la même temp. critique.

On se servira de $CH^3.CH^2$ 185. donné par les hydrocarbures, et on dédulra de II, HCO^2 323, puis de IV. avec ces deux premières données $CH^2.CH^2$ 22.

De V ou de VI, on tire $CH^3.CO^2$ 344, et comme CH^3 vaut 152, CO^2 vaudra 192.

On vérifie facilement que ces divers nombres redonnent par leur addition les temp. crit. observées, à quelques unités près. On donnera comme exemples VII et XI.

$HCO^2.CH^2.CH^3.CH^2.CH^3$.	551	$CH^3CO^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$.	578
323 + 22 + 22 + 185	552	344 + 22 + 22 + 185.........	573

Le premier et le troisième terme sont sujets à correction. CH^3 vaut 152 d'après les hydrocarbures. Le formiate de méthyle devient 475 et l'acétate de méthyle 496.

Ce dernier donne pour CO^2, $496 - 2 \times 152$ ou 192, nombre établi par V et VI.

Avec les *éthers-oxydes*, on trouve :

Ether	méthylique....	402	CH^3-O-CH^3	98
	éthylique.....	467	$CH^3.CH^2$-O-CH^2CH^3.........	97
—	méthyléthyl...	441	CH^3-O-$CH^3.CH^2$	99 (104)
	éthylallyl.....	518	$CH^3.CH^2$-O-CH^2=$CH^2.CH^2$..	96

On se sert de CH^3 152, $CH^3.CH^2$ 185, $CH=CH^2$ 185, et $CH^2.CH^2$ 52, comme pour les hydrocarbures. On en tire pour O les valeurs 98, 97, 101, 96.

La valeur 101 se change en 99, en diminuant la temp. crit. 441 de 1 0/0 ; elle devient 436 et $436 - (152 + 185) = 99$.

Nous étudierons de même les *acides gras*.

Leur formule générale est, comme celle des éthers-sels, $C^nH^{2n}O^2$ et le nombre des valences est aussi $6n + 4$.

En tête de la liste nous avons mis l'acide formique, bien que sa temp. crit. ne soit pas connue, mais on verra qu'on peut la calculer.

Acide formique.....	—	HCO^2H..................	552 calc.
— acétique......	594	CH^3CO^2H..................	573 calc.
— propionique...	606	$CH^3.CH^3.CO^2H$............	606
— butyrique.....	627	$CH^3.CH^2.CH^2.CO^2H$.......	627
— valérianique..	651	$CH^3.CH^2(CH^2)^2.CO^2H$.....	651

On calcule CO^2H avec CH^3 152, $CH^3.CH^2$ 185, $CH^2.CH^2$ 22, valeurs établies antérieurement. Les trois derniers acides donnent CO^2H 421. L'acide acétique fait exception, probablement parce qu'il se compose de molécules plus ou moins associées. On constatera une semblable anomalie avec l'acétonitrile :

$CO^2H - CO^2 = 421 - 192$ ou 229. Telle est la valeur de H uni dans CO-OH à un atome de O.

Le groupement HCO^2, qu'on a établi à 323 aux éthers-sels donnera comme valeur de H, $323 - 192 = 131$. Cette différence provient de la liaison de H à C et non à O, comme dans les acides.

Ces nombres permettent de calculer la temp. crit. théorique de l'acide formique. On peut le considérer comme formé de $HCO^2 + CO^2H - CO^2$ ou $323 + 421 - 192 = 552$. Ou encore $H + CO^2H = 131 + 421 = 552$.

On rectifiera de même celle de l'acide acétique $152 + 421 = 573$.

Nous finirons cette étude par celle des *nitriles*.

Cyanogène.......	397	CN......................	397	
Acétonitrile.......	547	$CH^3.CN$..................	395	—
Propionitrile......	558	$CH^3.CH^2.CN$............	373	406
Butyronitrile......	582	$CH^3.CH^2.CH^2.CN$.......	375	397
Capronitrile......	623	$CH^3.CH^2(CH^2)^2CH^2.CN$...	372	395

Si l'on calcule la valeur de CN au moyen de CH^3, $CH^3.CH^2$ etc., on obtient les nombres de la deuxième colonne. On constate que pour l'acétonitrile, la valeur de CN est celle du cyanogène libre et diffère de celle des trois autres nitriles.

C'est une anomalie comme celle qui a été signalée pour l'acide acétique. Par contre, si l'on calcule $CH^2.CN$, on trouve pour ces trois nitriles des valeurs très voisines de celle de CN (3e colonne).

En résumé, la nouvelle méthode que nous avons décrite et qui permet d'évaluer la temp. crit. des composés organiques de la série grasse est basée sur la décomposition du composé en groupes renfermant 1 ou 2 atomes de carbone, et possédant 1 ou 2 valences libres. Ces groupes ne sont pas arbitrairement choisis, mais se trouvent établis par la constitution chimique même du corps envisagé. A chacun d'eux correspond une fraction déterminée de la temp. crit. et la somme de ces fractions redonne cette dernière.

Les principaux de ces groupes sont CH^3, CH^2, $CH^3.CH^2$, $CH^2.OH$ alcools) HCO^2, (éthers form.), CO^2H (acides), etc. On arrive même de proche en proche à établir en fractions de la temp. crit. la valeur

de CO^2 et même celles des atomes connue O et H, variables du reste avec les atomes ou groupes d'atomes auxquels ils sont liés.

La méthode développée pour les hydrocarbures, les alcools, les acides et les nitriles pourra être étendue à d'autres corps, tels que les aldéhydes et les acétones, caractérisés par les groupes COH et CO. Elle permettra d'établir pour certains corps l'existence de molécules associées. La temp. crit. de H^2O est 647, tandis que celle de H^2S est seulement 373 ; l'eau est très probablement polymérisée au point critique.

La temp. crit. permet donc un véritable contrôle de la constitution chimique des composés organiques.

N° 118. — Sur un dispositif calorimétrique destiné à la nouvelle Bombe; par Philippe LANDRIEU.

(29.9.1925.)

Nous avons exposé précédemment comment après l'accident arrivé à la Bombe de Berthelot, dans le laboratoire de Chimie Organique du Collège de Frauce, la construction d'une nouvelle bombe calorimétrique avait été entreprise et quelles formes et quelles dispositions lui avaient été données.

Mais la bombe n'est qu'une partie de l'appareillage calorimétrique destiné à la mesure des chaleurs de combustion. Outre la bombe, cet appareillage comprend le calorimètre, l'enceinte, le dispositif d'agitation, le thermomètre et ses instruments de lecture, etc.

Or, une question se posait devant nous : allions-nous placer notre nouvelle bombe dans l'appareillage que nous possédions au Collège de France et que Berthelot y avait fait construire il y a près de quarante ans, ou, profitant des travaux qui, à l'étranger, avaient amené le perfectionnement de la technique calorimétrique, ne valait-il pas mieux modifier nos appareils pour en obtenir une plus grande précision.

En France, c'est le vieil outillage de Berthelot qui a été employé jusqu'ici, non seulement dans les laboratoires industriels, mais aussi dans les laboratoires scientifiques où l'on fait des recherches thermochimiques. Avec cet ancien outillage, on obtient une précision qui ne dépasse guère le 1/250e. Nous verrons tout à l'heure pourquoi. Disons tout de suite que cette précision est insuffisante pour résoudre un grand nombre de problèmes qui se posent au thermochimiste. Lorsque l'on a affaire à des corps dont le poids moléculaire est élevé et dont la chaleur de combustion est grande, le calcul des chaleurs de réaction, de transformation, d'isomérisation, à partir des chaleurs de combustion, devient impossible quand la précision est faible. Les erreurs qui affectent les déterminations étant supérieures à la quantité de chaleur dégagée dans la transformation étudiée.

Étudions les conditions de précision dans les déterminations des

chaleurs de combustions. On constate d'abord qu'une chaleur de combustion est donnée par l'expression $q = \frac{c\Delta t}{p}$:

(*c*, est une capacité calorifique; Δt, l'élévation du thermomètre; *p*, le poids de substance brûlée).

c est la sonnue de la valeur en eau d'éléments solides invariables (bombe, calorimètre, agitateur, etc...) et d'un poids d'eau voisin de 2.000 gr. et que l'on peut connaître avec une très grande approximation, au moins 1/100.000e ; *c* peut donc être considéré comme toujours identique à lui-même *à une température déterminée*. Nous verrons plus loin l'importance de cette dernière condition.

Les erreurs proviennent donc des mesures de *p* et Δt, c'est-à-dire de la balance et du thermomètre.

Nous considérons que l'on peut obtenir, avec une bonne balance et en prenant les soins nécessaires, le poids de la substance à brûler (1 gramme environ), avec une erreur absolue de $0^{mg},4$ ce qui donne une erreur relative de 1/2500. Reste la lecture du thermomètre. Lorsque l'on emploie un thermomètre Baudin ayant un degré d'une longueur de 3 à 4 centimètres, on peut, *avec un bon viseur*, faire la lecture avec une erreur absolue de $0^{o},001$, ce qui donne pour les deux lectures et une élévation de température voisine de 3 degrés (qui correspond à une combustion ordinaire) une erreur 2/3000 soit 1/1500. L'erreur relative provenant des deux instruments de mesure est donc de 1/950, soit environ un millième.

C'est donc une erreur de un millième environ qui devrait affecter les nombres qui mesurent les chaleurs de combustion.

Or, en fait l'erreur est beaucoup plus élevée, et elle atteint ordinairement le 1/250e. Si l'on se reporte, en effet, aux déterminations faites par les meilleurs thermochimistes qui ont employé l'outillage de Berthelot et si l'on consulte la liste qu'ils ont donnée de déterminations faites en série sur des corps bien cristallisés, bien homogènes, dont la combustion est facile et complète, on s'aperçoit qu'en dehors de séries heureuses et lorsqu'il a été fait plus de deux déterminations, les chaleurs de combustion rapportées à 1 gr. du corps présentent généralement un écart maximum de 1/200 à 1/300. Nous citerons, par exemple, les valeurs données par Louguinine pour le camphre (sept déterminations, écart maximum 1/288) et l'acide camphorique droit (8 déterminations, 1/172), par M. Matignon pour l'acide urique (4 déterminations, 1/230), par M. Delépine pour l'hexaméthylènetétramine (4 déterminations, 1/150), par M. Valeur pour l'hydroquinone (4 déterminations, 1/240), etc.

D'où vient donc que l'erreur finale est plus grande que l'on ne peut le prévoir d'après les erreurs affectant les différentes mesures (1).

Ces erreurs, à notre avis, ne proviennent pas de l'imprécision

(1) En admettant même que les lectures thermométriques soient faites à $0^{o},002$ près, ce qui est le cas quand on lit à la loupe, au lieu de un millième, l'erreur relative serait encore de l'ordre du cinq centième.

des mesures, mais en réalité de l'*infidélité* de l'appareil, infidélité qui a son origine dans les corrections que l'on est obligé d'apporter aux mesures thermométriques.

Ces corrections sont de divers ordres. Celle que l'on calcule pour la partie émergente de la tige ne peut, même si elle comporte une certaine incertitude, influer sur le résultat.

Il en est de même pour l'erreur provenant de la correction pour l'inertie du thermomètre. Cette correction, comme l'ont indiqué Jaeger et von Steinwehr (1), dans les conditions ordinaires ne dépasse pas quelques dix millièmes de degrés. D'autre part, M. G. White a montré (2) que, lorsque l'on se sert du même thermomètre, pendant toute la durée d'une observation, l'inertie de celui-ci n'introduit aucune erreur.

Incertitude de la correction de refroidissement.

Mais si ces deux corrections ne peuvent guère amener d'erreurs dans le résultat final, il n'en est pas de même pour les autres et en particulier pour la correction dite de refroidissement qui a pour but de remédier aux gains ou pertes de chaleur dont le calorimètre est le siège et que l'on ne peut éviter au cours d'une détermination.

Dans le calorimètre de Berthelot ces pertes ou gains de chaleur ont une triple origine, et la correction à appliquer est la somme des trois quantités de chaleur suivantes :

1° Chaleur échangée avec l'extérieur, et en particulier avec l'enceinte entourant le calorimètre ;

2° Refroidissement provenant de l'évaporation de l'eau du calorimètre qui est entièrement ouvert à sa partie supérieure ;

3° Chaleur développée dans le calorimètre par l'agitation.

Généralement, on calcule une correction globale en utilisant la loi très simple de Newton, qui admet que pendant l'unité de temps la variation de température d'un corps qui échange de la chaleur par radiation, conduction, convection, avec un autre corps est proportionnelle à la différence des températures.

Si un des deux corps est maintenu à une température constante u_0, l'expression analytique de la loi est donnée par la formule $\frac{du}{dt} = K(u-u_0)$, u étant la température du corps étudié. K est une constante qui représente la variation de température pendant l'unité de temps pour une différence de température de 1°.

Cette loi a été récemment soumise à des vérifications expérimentales. En particulier W. P. White (3) a trouvé que la loi de Newton est applicable à l'échange de température entre 2 surfaces, dans les conditions suivantes :

(1) Jaeger et von Steinwehr, *Zeit. f. phys. ch.*, 1905, t. 53, p. [illegible]. Voir aussi P. Verkade, *R. T. Ch. P-B.*, 1922, t. 41, p. 141.

(2) *Phys. Rev.*, 1910, t. 21, p. 562.

(3) W. P. White, *Journ. Am. ch. Soc.*, 1918, p. 381.

1° Lorsque l'écart des températures ne dépasse pas quelques degrés (4 ou 5 environ);

2° Lorsque les deux surfaces ne sont ni trop rapprochées, ni trop éloignées. Pour un calorimètre ordinaire la distance entre les parois de celui-ci et de l'enceinte ne doit pas être moindre de 1 cm. ni plus grande que 1cm,7.

Quand on calcule au moyen de cette formule la correction à apporter pour l'ensemble des pertes ou gains de chaleur, on suppose que ceux-ci, *quelle que soit leur origine*, obéissent à la loi Newton, et l'on détermine le coefficient K et la température u_0 au moyen du refroidissement initial et du refroidissement final. Mais si, dans la réalité, certains de ces gains ou pertes de chaleur obéissent à nue autre loi, les résultats obtenus seront inexacts.

Or, si nous nous reportons à l'ancien appareillage de Berthelot, nous constatons que si pour les parois latérales et pour le fond du calorimètre les conditions d'application de la loi de Newton sont réalisées (les parois latérales et le fond du calorimètre sont bien entourés d'une enceinte à température constante), il n'en est plus de même pour la partie supérieure. Le calorimètre est ouvert et la surface du liquide perd ou absorbe de la chaleur dans des conditions mal définies ne pouvant permettre aucune évaluation précise; ces pertes ou gains dépendent de la température de l'air extérieur et des objets placés au-dessus du calorimètre.

Quant à la chaleur perdue par évaporation de l'eau, on ne sait exactement quelle loi lui appliquer pour en calculer la variation avec la température.

Le poids d'eau évaporé pendant l'unité de temps dépend de l'état hygrométrique, de la température de l'air extérieur, de la vitesse d'agitation.

Si la quantité d'eau évaporée dans l'unité de temps (et par conséquent l'abaissement de température du calorimètre du fait de l'évaporation) variait, au cours d'une opération, d'une manière linéaire avec cette température, le calcul fait comme il est dit plus haut à partir des refroidissements initial et final conduirait à une correction exacte dans laquelle serait comprise la perte de chaleur par évaporation.

Malheureusement il n'en est généralement pas ainsi, surtout lorsque la température initiale est déjà élevée, et que le thermomètre monte pendant la combustion de trois degrés ou plus. En ce cas, la variation de l'évaporation avec la température n'étaut pas linéaire, le résultat peut être entaché d'une erreur assez importante. Dans deux opérations faites dans des conditions telles que la marche de l'évaporation diffère de l'une à l'autre, on aboutit à une divergence sensible dans les résultats

D'autant plus que dans les refroidissements initial et final (surtout dans le refroidissement final) la part qui revient à l'évaporation est élevée.

Nous avons déterminé, par pesée, la quantité d'eau évaporée pendant l'unité de temps, dans un calorimètre de Berthelot placé dans les conditions où se pratiquent les combustions : l'agitateur marchant à sa vitesse ordinaire, et la température initiale étant de 18°

nous avons trouvé que le calorimètre perdait 0gr,015 par minute ce qui, pour une capacité calorifique de 2400 gr., correspond à un refroidissement de 0°,004 par minute, à 21° la perte est de 0gr,036 et le refroidissement correspondant de 0°,009.

Remarquons que les refroidissements provenant de l'évaporation sont de l'ordre des refroidissements totaux, et quelquefois même plus élevés (c'est que, comme nous le verrons plus loin, l'agitation développe au sein du calorimètre une quantité de chaleur qui n'est pas négligeable, et qui correspond à un réchauffement de plusieurs millièmes de degrés par minute, suivant la vitesse).

Etant donné l'importance du refroidissement dû à l'évaporation et son irrégularité, on comprend que, sur une correction totale qui est souvent de 0°,030 à 0°,050, il y a place pour une incertitude, une infidélité, pouvant atteindre plusieurs millièmes de degré, qui, ajoutée aux autres causes d'erreur, amène entre les résultats les divergences que nous avons constatées.

Pour éviter cette infidélité il est de toute nécessité de supprimer l'évaporation, et pour cela de placer la bombe où s'opère la combustion *dans un calorimètre hermétiquement fermé*.

Reste enfin le développement de la chaleur due à l'agitation. D'après nos déterminations, dans le calorimètre de Berthelot, à la vitesse généralement employée de 60 tours à la minute, et avec l'agitateur hélicoïdal, la chaleur développée réchauffe le calorimètre de 0°,004 environ. La quantité de chaleur développée par l'agitation est donc loin d'être négligeable. Lorsque la vitesse d'agitation ne varie pas au cours d'une opération on peut continuer à appliquer pour la correction totale la formule indiquée plus haut. Mais si cette vitesse n'est pas très régulière, au cours de la combustion, on est conduit à des résultats entachés de graves erreurs, car la chaleur d'agitation, comme nous le verrons plus loin, varie beaucoup avec la vitesse.

Variation de la capacité calorifique.

Une autre cause d'erreur peut provenir de la variation de la capacité calorifique de l'ensemble calorimétrique (calorimètre, bombe, eau, agitateur) avec la température.

La variation des parties solides est faible. La valeur en eau des parties en laiton, calorimètre, agitateur est de 40 gr. environ. Or, la variation avec la température d'un calorimètre en laiton ayant à peu près la même valeur en eau varie, d'après Dickinson (1), de 41gr,9 à 15° à 42gr,1 à 25°, soit pour une augmentation de 10° de 0gr,2 seulement.

La variation de la capacité calorifique de la bombe en acier est plus importante. La valeur en eau de la bombe de Berthelot était d'environ 360 gr., celle de la bombe Moureu n° 3 est de 420 gr. environ. Or, au cours de ses recherches pour l'étalonnage d'une bombe calorimétrique, Dickinson a étudié la variation de la capacité

(1) *Scientif. Paper of the Bur. of Standards de Washington*, n° 230 p. 240.

calorifique d'une bombe en acier avec la température. Il arrive aux résultats suivants :

Capacité calorifique d'une bombe	à 15°.....	275
— —	à 25°.....	276,2

soit une variation de 1gr,2 pour une bombe ayant une valeur de 275 gr. d'eau. La variation de la capacité calorifique de la bombe Berthelot ou de la bombe Moureu (formées d'acier ayant très certainement la même variation de chaleur spécifique que la bombe américaine) serait entre 15° et 25° (compte tenu de leur valeur en eau respective 360 gr. et 420 gr.) de 1g.8 et de 2g,1, ce qui est encore faible mais n'est déjà plus négligeable.

Mais une autre variation provient de l'eau contenue dans le calorimètre. La variation de la chaleur spécifique de l'eau avec la température a fait l'objet de nombreux travaux, qui n'ont malheureusement pas conduit à des résultats bien concordants. Nous avons pris les chiffres donnés, sous la signature de M. Ed. Guillaume, dans les Tables de Constantes de la Société de Physique (1). Ce sont les moyennes des résultats obtenus par les meilleurs auteurs. Nous trouvons ainsi que, exprimée en calories à 15°, la chaleur spécifique de l'eau est :

A 15° de........................	1,00000
A 25° de........................	0,99765

Le calorimètre contient généralement 2000 gr. d'eau, la capacité calorifique de ce poids d'eau variera donc de 7. Il est vrai que la variation des parties solides est en sens contraire de celle de l'eau. Néanmoins, pour une variation de 10°, la valeur en eau de l'ensemble subit une diminution de 2gr,7 et 2gr,4.

Or, avec l'appareillage de Berthelot, où l'on opère les combustions à la température du laboratoire, il peut arriver que des déterminations soient faites à des températures initiales ayant 10 degrés d'écart. La capacité calorifique de l'ensemble (2400 environ) entrant linéairement dans le calcul de la chaleur de combustion, on voit qu'entre deux déterminations faites à 10 degrés d'écart il y a, si l'on ne tient pas compte de la variation de la capacité calorimétrique de l'ensemble, une discordance qui atteint le millième. Si l'on ajoute encore cette cause d'erreur à celles qui ont déjà été signalées, on voit quels écarts peuvent présenter entre eux les déterminations faites sur un même corps.

Pour éviter les écarts provenant de ce fait, il est donc nécessaire de calculer pour chaque température la capacité calorifique de l'ensemble, ou ce qui est de beaucoup préférable *d'opérer toujours à la même température initiale*, ou tout au moins à une température initiale ne différant de la température initiale choisie, que de quelques millièmes de degré.

Opérer toujours à la même température initiale a de plus de très grands avantages, comme nous le verrons par la suite, de pou-

(1) *Recueil de Constantes, Société de Physique*, p. 300.

mettre l'élimination des erreurs provenant des *irrégularités dans la graduation thermométrique*.

***

Après avoir passé en revue les causes d'erreur affectant les déterminations faites avec l'outillage calorimétrique employé dans les laboratoires français, nous sommes arrivé à cette conclusion qu'il fallait s'inspirer des principes suivants pour construire un appareil destiné à recevoir la nouvelle bombe calorimétrique :

1° Pour éviter les refroidissements dus à l'évaporation, le calorimètre doit être hermétiquement clos ;

2° Pour régulariser les échanges de chaleur entre le calorimètre et l'extérieur, il faut que l'enceinte entoure le calorimètre de tous côtés y compris la partie supérieure.

3° L'agitation doit être très régulière ;

4° *Toutes les combustions doivent commencer à la même température initiale*. Pour y arriver, il est nécessaire qu'un dispositif de chauffage intérieur permette d'amener avec précision la température du calorimètre à un point très voisin du point choisi comme température initiale.

Ce sont ces principes qui nous ont guidé dans l'établissement des plans de notre nouveau calorimètre (1).

Mais avant d'entrer dans les détails de sa réalisation et d'en faire une description sommaire, nous pensons qu'il est nécessaire de nous étendre un peu plus sur cette question de l'échange de chaleur entre le calorimètre et l'enceinte extérieure et de voir ce qui est préférable : soit de chercher à l'annuler complètement, soit de le calculer avec exactitude.

La calorimétrie adiabatique.

Durant ces dernières années, à la suite de recherches thermochimiques poursuivies en Amérique, notamment par Richards (2) et ses élèves, il a été proposé de supprimer tout échange de chaleur entre le calorimètre et l'enceinte extérieure en faisant varier la température de celle-ci au cours d'une opération, de telle façon que le calorimètre et l'enceinte soient à chaque instant à la même température. A première vue les avantages de ce nouveau procédé apparaissent comme très importants. Plus de corrections de refroidissement, le thermomètre est immobile au départ et à la fin de l'opération. D'où élimination de toute inertie du thermomètre, et aussi de tous les retards dans la répartition de la température entre les différentes portions du calorimètre, retards pouvant provenir d'une agitation insuffisante.

(1) Les essais préliminaires ont été exécutés, et les plans de l'appareil ont été établis avec la collaboration de M. André Cousin.

(2) Richards, Henderson et Forbes, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1905, p. 5… — Richards, Henderson et Frevert, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1907, p. 532. — Richards et Barry, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1915, p. 993.

Pour élever la température de l'enceinte et permettre de suivre l'élévation rapide de la température du calorimètre contenant la bombe, Richards a eu recours à l'écoulement d'un acide dans une solution alcaline. Il faut certainement une grande dextérité pour manier le robinet qui amène la liqueur acide et obtenir qu'à chaque instant les deux thermomètres marquent le même nombre de degrés.

Entre les mains de Richards et de ses élèves la calorimétrie adiabatique a permis de déterminer un certain nombre de chaleurs de combustion avec une très grande précision, et nous pensons qu'il est nécessaire qu'un appareil calorimétrique puisse être employé adiabatiquement, c.-à-d. que la température de l'enceinte puisse être modifiée pour suivre celle du calorimètre. C'est ce que nous avons tenu à réaliser dans notre nouvel appareil.

Mais à la pratique, il ne semble pas que les procédés adiabatiques aient conservé dans la *détermination des chaleurs de combustion* tous les avantages qu'ils ont paru avoir au début.

Pour des déterminations en série, dans les recherches courantes faites au laboratoire avec des corps dont la vitesse de combustion est variable et qui donnent à la température du calorimètre des marches différentes, l'ajustement de la température de l'enceinte à celle du calorimètre n'est souvent pas exact et complet. Il faut alors faire une correction de refroidissement ou de réchauffement, faible sans doute, mais dont le calcul manque de simplicité.

Et de plus, même dans le cas où l'échange de température entre le calorimètre et l'enceinte extérieure est réduit à zéro par le fait *de l'égalité, à tout instant*, des deux températures, on ne peut négliger la quantité de chaleur développée dans le calorimètre par l'agitation, et aussi les apports (ou les départs) de chaleur qui se font non par échange avec l'enceinte, mais de l'extérieur par conductibilité le long des corps solides qui pénètrent dans le calorimètre, tige de l'agitateur, thermomètre, fils de mise de feu, etc... Pour ces deux raisons les températures initiales et finales ne sont pas exactement fixes. On est donc obligé de calculer une correction et la méthode n'a plus toute la sécurité qu'elle paraissait avoir à première vue.

Avantages de l'enceinte à température fixe.

Dans la méthode où l'on maintient la température de l'enceinte fixe pendant toute la durée de la combustion, et où l'on calcule la correction de refroidissement en appliquant la loi de Newton, il n'y a pas à tenir compte de la chaleur d'agitation quand la vitesse de celle-ci est régulière ; il en est de même pour les rentrées ou départs de chaleur par les pièces solides qui vont de l'extérieur au calorimètre ; elles sont faibles et l'on peut admettre avec une approximation suffisante qu'elles varient linéairement avec la température du calorimètre.

La méthode de l'enceinte à température fixe conserve donc pour la pratique du laboratoire de nombreux avantages sur la méthode purement adiabatique, et tout en adoptant un dispositif qui nous

permette d'avoir dans certain cas recours à cette dernière méthode. nous avons établi les plans de notre appareil pour qu'il puisse fonctionner d'une manière courante et normale avec une enceinte à température constante.

On verra plus loin comment on peut amener notre enceinte à une température fixe et déterminée : En plaçant cette température entre les températures initiale et finale on réduit, dans de très grandes proportions, la correction à faire subir à l'élévation du thermomètre.

Description de l'appareil.

L'appareil qui a été construit d'après les considérations et principes énoncés plus haut est destiné à l'usage courant, dans un laboratoire de Chimie organique.

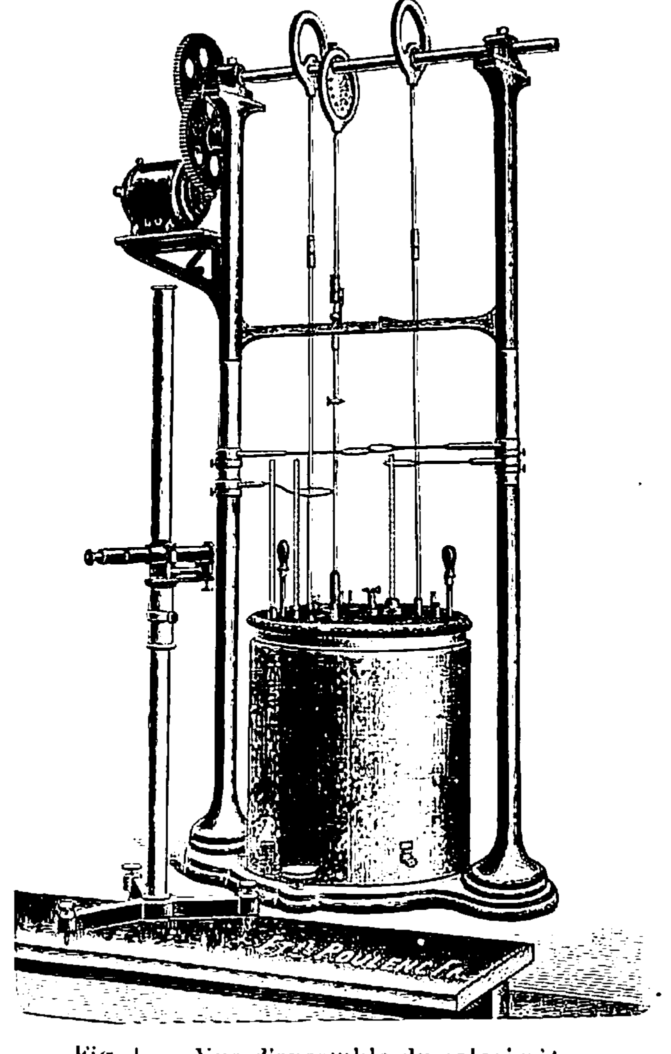


Fig. 1. — Vue d'ensemble du calorimètre.

Il est représenté dans son ensemble par la figure 1 et en coupe par la figure 2.

Nous parlerons plus tard de la question des thermomètres. Nous avons conservé le thermomètre à mercure dans le verre, gradué au cinquantième ou au centième ; lu avec un bon viseur, il donne la température au millième de degré près. Pour l'amener à sa position d'équilibre nous le frappons à petits coups, sur le côté, avec une règle légère en bois. C'est uu instrument fidèle, et d'un emploi aisé. Les thermomètres électriques à résistance donnent une précision plus grande, mais leur maniement nous est apparu comme trop délicat pour la pratique courante.

Pour l'agitation du calorimètre, nous avons eu recours au système dit alternatif ou réciproque, formé par deux anneaux de laiton mince, nickelé, se déplaçant dans l'espace qui sépare les parois externes de la bombe des parois internes du calorimètre. Nous avons préféré ce mode d'agitation à l'agitation par hélice, parce qu'il demande moins d'espace, et n'exige pas un calorimètre d'un trop grand volume. Le volume de notre calorimètre est tel que les combustions ordinaires (7500 calories environ) donnent une élévation du thermomètre de l'ordre de 3 degrés, ce qui comporte avec les thermomètres employés la précision dont nous avons parlé au début.

Comme on le verra par la description ci-après, la tige de l'agitateur passe dans une cheminée placée sur le couvercle du calorimètre. La hauteur de cette cheminée est calculée de façon que la partie *mouillée* de la tige ne sorte pas à l'extérieur. Les ouvertures donnant passage à la tige de l'agitateur, aux fils de mise de feu et au thermomètre sont hermétiquement fermées. On peut considérer qu'il n'y a aucune communication entre l'atmosphère du calorimètre et l'extérieur. Ainsi toute évaporation de l'eau du calorimètre est supprimée.

Nous avons également adopté l'agitation alternative pour l'enceinte.

Pour réduire au minimum les échanges de chaleur entre le calorimètre et l'enceinte nous avons adopté la distance de 17 millimètres entre les deux surfaces. D'après les travaux de White (1), il semble que cette distance correspond à un optimum avec les calorimètres de dimensions ordinaires, ce qui est notre cas.

Le calorimètre G (*fig. 2*), en laiton argenté, contenant la bombe, le thermomètre T et l'agitateur *gh*, *ef*, et fermé par un couvercle *m m*, est placé à l'intérieur d'une enceinte JJ. L'eau coutenue par cette enceinte est agitée par des agitateurs à trois palettes *p*, *p*, *p*, reliées par des portions d'hélice ; elle entoure le calorimètre de toutes parts, la paroi interne de l'enceinte est formée d'un seau en laiton nickelé, fermé hermétiquement par un couvercle à joint de caoutchouc *n*, *n*, un espace d'air *l*, *l*, *l*, de 17 millimètres, sépare la paroi interne de l'enceinte de la paroi extérieure du calorimètre, sur les côtés, en bas, et *en haut*.

La paroi extérieure de l'enceinte J. J. est entourée d'un espace

(1) *Loc. cit.*, p. 893.

u, *u*, où l'on a comprimé du coton pour éviter, le plus possible, le refroidissement de l'enceinte. L'enceinte est fermée à sa partie supérieure par un chapeau B. B. en bois creux, à l'intérieur duquel a été tassée de la terre d'infusoire. Un thermomètre, non figuré sur le dessin en coupe, donne la température de cette enceinte. Une

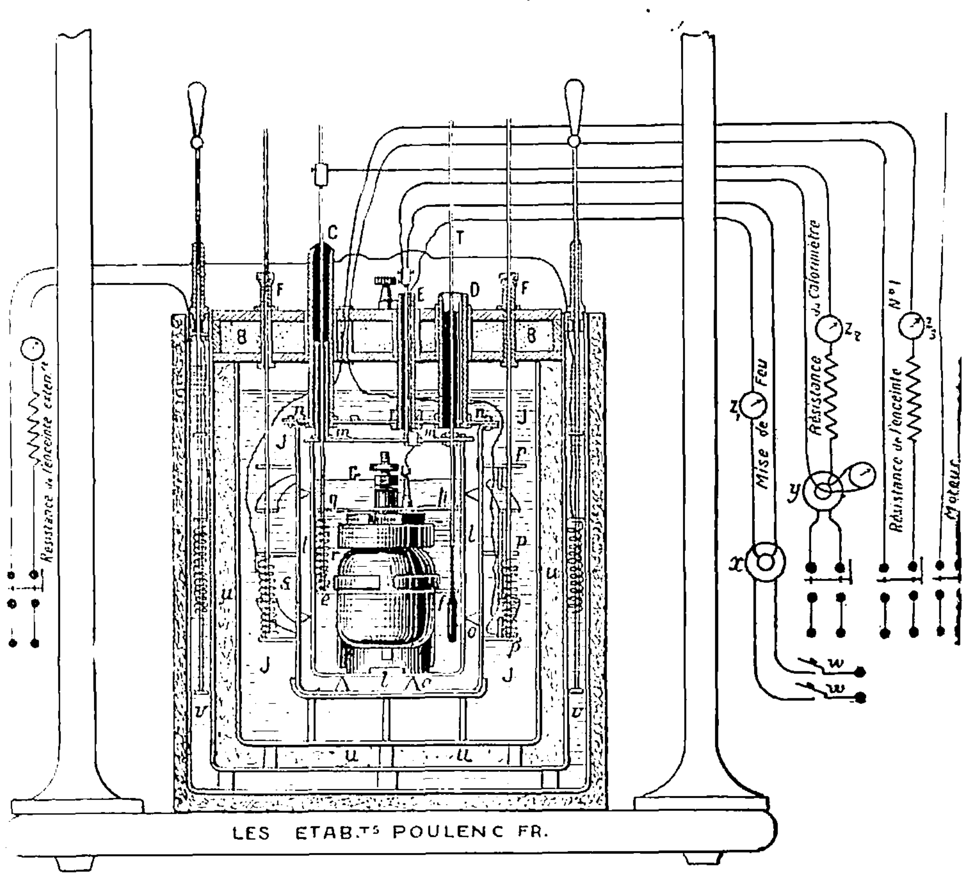


Fig. 2. — Coupe médiane du calorimètre et des enceintes.

deuxième enceinte extérieure *v*, *v*, entoure l'enceinte J. J. dont elle est séparée par l'espace *u*, *u*, rempli, comme nous l'avons dit, de coton pressé. Des agitateurs à main permettent d'agiter l'eau de cette deuxième enceinte qui est elle-même entourée à l'extérieur d'un feutre protecteur épais.

L'enceinte J. J. qui entoure le calorimètre ayant un volume important (12 litres) et étant isolée extérieurement par du coton pressé et par un couvercle en bois B. B. rempli de terre d'infusoire, sa température varie peu, même lorsqu'elle diffère de la température extérieure. D'ailleurs ces variations de température peuvent

encore être diminuées grâce à la deuxième enceinte *v*, *v*, dont on peut modifier la température. En amenant par exemple cette température à une fraction de degré, au-dessus ou au-dessous, suivant les circonstances, de celle de l'enceinte J J., on obtient une fixité de la température de celle-ci à moins de 0°,05 près pendant la durée d'une détermination.

Pour permettre aux différents appareils, thermomètre, agitateurs, fils de mise de feu, etc., de pénétrer dans le calorimètre au travers de l'eau de l'enceinte J.J., un système de cheminées a été disposé, conformément aux indications de notre dessin.

Il y a trois cheminées :

La première C donne passage à la tige de l'agitateur du calorimètre, elle est en ébonite et partant du couvercle *n*, *n*, qui forme la partie supérieure de la paroi interne de l'enceinte J. J., passe au travers du couvercle en bois.

Dans la partie inférieure de cette cheminée C s'engage une petite cheminée faite du même métal que le calorimètre, adaptée au couvercle *m*, *m*, de ce dernier et qui donne passage à la tige de l'agitateur. Cette cheminée est fermée à la partie supérieure par un bouchon d'ébonite, avec petite chambre contenant du coton pressé, formant bonne fermeture. La longueur de cette cheminée est calculée pour que la partie mouillée de la tige de l'agitateur reste à l'intérieur de l'atmosphère du calorimètre et ne sorte pas à l'extérieur.

La deuxième cheminée E, également en ébonite, donne passage aux fils de mise de feu, elle correspond à une ouverture du couvercle *m*, *m*, du calorimètre que l'on ferme par un bouchon donnant passage à un fil de cuivre isolé se rendant à l'électrode isolée de la bombe. Le fil de cuivre passe à frottement dur dans le bouchon, la fermeture est hermétique. Le fil de retour de mise de feu est formé par une petite tige très fine de cuivre nickelé partant du couvercle du calorimètre et venant saillir très largement à la partie supérieure de la cheminée E. Par le calorimètre et le support, cette tige est en contact avec la masse de la bombe.

La dernière cheminée D donne passage à la tige du thermomètre. Elle est en ébonite et correspond à une ouverture dans le couvercle *m*, *m*, du calorimètre. Cette ouverture est fermée par un très léger bouchon de liège, dans lequel le thermomètre passe à frottement dur.

Le pied de la bombe est soudé au fond du calorimètre G, dans sa position fixe.

Pour amener la température du calorimètre à la température prise comme température initiale, une petite résistance *r*, très fine, montée sur orca, est disposée entre les deux palettes de l'agitateur du calorimètre; la tige de l'agitateur sert d'arrivée au courant qui s'en va par la masse et la tige fine de mise de feu passant dans la cheminée E.

Pour modifier la température de l'enceinte J. J., suivre, à l'occasion, celle du calorimètre, ou l'amener à la température choisie comme température fixe, des résistances *s* sont disposées entre les

palettes de l'agitateur. Elles sont calculées de telle sorte qu'elles peuvent, avec le courant à 110 volts, élever la température de l'enceinte à 1°,5 en une minute.

Des résistances placées dans l'enceinte extérieure *v*, *v*, permettent également de l'amener à la température voulue.

Les agitateurs de l'enceinte J. J. et du calorimètre sont montés sur un même axe et, comme le représente notre dessin, commandés par des excentriques.

L'axe monté sur billes et les excentriques sont placés à la partie supérieure d'un bâti formé d'un socle en fonte et de deux colonnes.

Une des colonnes porte une planchette sur laquelle est disposé le moteur.

Un système de supports mobiles. placés sur les montants au

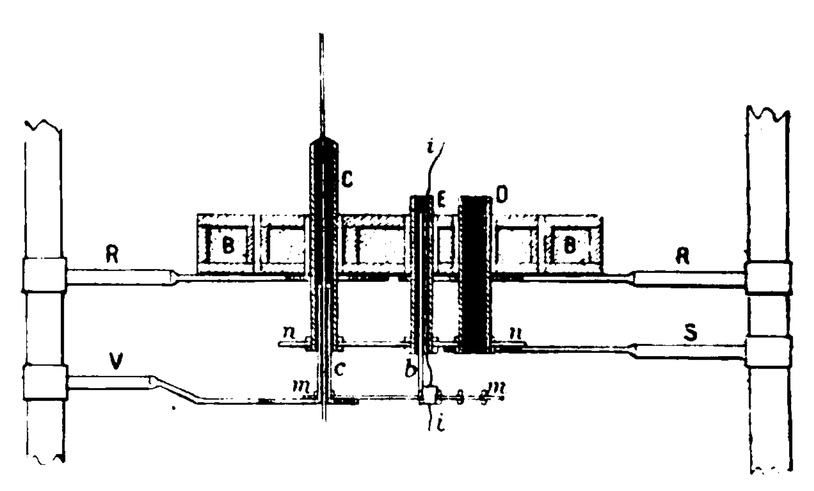


Fig. 3. — Position du chapeau et des couvercles quand le calorimètre est ouvert.

moyen de douilles entourant ces montants, sert à fixer les différents couvercles de l'enceinte et du calorimètre, à une position permettant de manipuler avec facilité le calorimètre et d'y introduire la bombe.

Les différents couvercles viennent successivement prendre leur place sur ces supports au fur et à mesure de l'ouverture de l'enceinte et du calorimètre. La figure 3 représente la position qu'ont ces couvercles lorsque l'appareil est ouvert.

Enfin, une bonde en forme de bonde de baignoire permet de faire écouler l'eau de l'enceinte J. J.

Il est, en effet, nécessaire, après chaque opération, d'abaisser le niveau de l'eau dans cette enceinte pour soulever le couvercle *n*, *n*, et atteindre le calorimètre.

Toutes ces opérations se font avec assez de rapidité et nous croyons pouvoir dire que, lorsqu'on travaille en série, une détermination de chaleur de combustion ne demande pas avec notre appareil plus de temps qu'avec l'ancien appareil de Berthelot.

Détermination de quelques constantes.

Avant d'indiquer les résultats que nous avons obtenus avec notre appareil, et avant de procéder à son étalonnage, c'est-à-dire à la mesure de sa capacité calorifique, nous croyons devoir donner un certain nombre de ses constantes qui, si elles n'interviennent pas directement dans les determinations, donnent d'utiles renseignements sur sa valeur et son fonctionnement. C'est ainsi que nous indiquerons :

1° La chaleur d'agitation ou plutôt l'élévation de la température du calorimètre produite par l'agitation, à différentes vitesses pendant l'unité de temps.

2° Le coefficient de refroidissement vrai du calorimètre, c'est-à-dire la variation de température de celui-ci pendant l'unité de temps pour une différence de 1 degré entre l'enceinte et le calorimètre.

3° Le coefficient de fuite, c'est-à-dire la variation de température du calorimètre pendant l'unité de temps, l'enceinte étant à la même température que lui, pour une différence de 1° avec la température extérieure. Ce coefficient mesure les quantités de chaleurs qui entrent ou sortent du calorimètre par conductibilité le long des parties solides, thermomètre, tige de l'agitateur, fils de mise de feu, qui communiquent avec l'extérieur.

4° La résistance du circuit de mise de feu, intérieur au calorimètre qui nous fait connaître la quantité de chaleur développée quand on envoie le courant pour rendre incandescent le fil de platine.

Chaleur d'agitation. — Pour déterminer cette constante, nous avons procédé de la manière suivante :

Le calorimètre, l'enceinte, sont à la même température, très voisine de la température extérieure. On note la température initiale du calorimètre. On laisse écouler 10 minutes sans agitation, au bout de ces 10 minutes, on agite une minute et l'on fait la lecture du thermomètre calorimétrique.

La variation de la température pendant cette première période est très faible.

On agite pendant 11 minutes en prenant la température initiale et la température finale et en s'assurant que la vitesse d'agitation est restée constante.

L'élévation du thermomètre pendant cette période, diminuée de celle constatée pendant la période précédente, donne l'élévation de la température du calorimètre due à l'agitation pendant 10 minutes.

Nous donnons ci-dessous le tableau des élévations thermométriques du calorimètre aux différentes vitesses d'agitation.

Nombre de tours à la minute	Élévation du thermomètre calorimétrique en 1 minute	Rapport de l'élévation du thermomètre au cube de la vitesse
35	0°0006	1,39 × 10⁻⁸
40	0,0009	1,40
46	0,0011	1,23
52	0,0022	1,56
60	0,0031	1,43

Les chaleurs d'agitation semblent varier approximativement comme le cube de la vitesse, ainsi qu'on peut le voir dans la troisième colonne du tableau ci-dessus où nous avons donné le rapport des élévations du thermomètre pendant une minute au cube des vitesses.

Coefficient de refroidissement vrai. — Nous l'avons obtenu en amenant le calorimètre à une température très voisine de la température extérieure et en donnant à l'enceinte une température différente, inférieure ou supérieure et bien uniforme. On note la température initiale. On attend 27 minutes, en n'agitant que toutes les 6 minutes pendant un quart de minute. On agite ensuite pendant 2 minutes, on lit la température finale. On déduit de la variation du thermomètre celle qui est due à l'agitation pendant 3 minutes, on obtient ainsi le refroidissement vrai pendant 30 minutes. Le refroidissement correspondant à une minute, divisé par la différence entre les températures du calorimètre et de l'enceinte donne le coefficient cherché. C'est le coefficient K vrai de la formule exprimant la loi du refroidissement.

Nous avons trouvé ainsi :

Différence entre la température du calorimètre et celle de l'enceinte	Refroidissement pendant 30 minutes	Coefficient de refroidissement vrai
+ 2°302	0,117	0,00169
+ 1,241	0,063	0,00169
+ 0,128	0,021	0,00164

Nous sommes arrivés au même résultat, en étudiant le refroidissement ou le réchauffement du calorimètre, avec agitation, la température de celui-ci étant très voisine de la température extérieure, et celle de l'enceinte se trouvant portée à quelques degrés au-dessus ou au dessous de celle du calorimètre.

En ce cas, il faut déduire de la variation de température constatée celle qui est due à l'agitation. On retombe sur des chiffres très voisins de ceux donnés ci-dessus :

Différence de température entre le calorimètre et l'enceinte	Refroidissement constaté pendant 10 minutes avec agitation	Élévation due à l'agitation pendant 10 minutes	Coefficient de refroidissement vrai
+ 2,226	0,047	0,009	0,00171
+ 1,142	0,028	0,009	0,00166
— 2,187	0,047	0,009	— 0,00174

Coefficient de fuite. — Il nous a paru intéressant de déterminer le gain ou la perte de chaleur, ou plutôt l'élévation ou l'abaissement de la température, dus aux fuites par conductibilité le long des corps solides qui pénètrent dans le calorimètre, thermomètre, tige d'agitateur, fils de mise de feu. Le coefficient de fuite est l'élévation du calorimètre pendant une minute pour une différence de 1 degré entre le calorimètre et la température extérieure.

Pour le mesurer, nous avons amené le calorimètre et l'enceinte à une même température, différente de quelques degrés en plus ou en moins de la température extérieure.

Après quelques minutes d'agitation, on note la température initiale du calorimètre, on arrête l'agitation pendant 30 minutes. On agite pendant 3 minutes. On prend la température finale. On continue l'agitation pendant quelques minutes pour déterminer la variation de température par minute due à la fois à l'agitation et aux fuites.

On diminue cette variation correspondant à la période de 3 minutes d'agitation de la différence entre la température finale et la température initiale; on divise par 30 et par la différence de température entre le calorimètre et l'extérieur, pour obtenir le coefficient de fuite.

Ce coefficient est très petit. Nous avons ainsi trouvé :

Différence entre la température extérieure et celle du laboratoire	Coefficient de fuite
+ 3,976	0,00007
+ 1,243	0,00007
+ 2,620	0,00008
— 2,907	0,00006

Les fuites de chaleurs varient à peu près proportionnellement à la différence entre la température du calorimètre et celle de l'extérieur.

Chaleur dégagée par le circuit d'allumage. — Nous avons déterminé la résistance du circuit d'allumage; nous l'avons trouvée égale en moyenne à 0 ohm,32 pour la partie qui plonge dans le calorimètre et traverse la bombe.

Pour obtenir l'incandescence de notre fil de platine qui met le feu à la mèche de coton poudre nous faisons passer un courant de 3 amp., 5 en moyenne, la chaleur dégagée pendant une seconde est inférieure à une calorie, $0^{c},87$ environ.

Déterminations des chaleurs de combustion.

Pour étudier la précision et la fidélité de notre appareil, nous avons procédé à des séries de déterminations faites sur un corps bien homogène et bien stable.

Nous avons eu recours à l'acide benzoïque fourni par le bureau des Standards de Washington. On peut affirmer que les quantités de chaleurs dégagées sont proportionnelles au poids de corps brûlé. Nous exposerons dans un prochain mémoire comment nous avons gradué notre thermomètre. Disons seulement que nos bombes étant toujours faites à partir d'une même température initiale et avec des poids de corps tels que les quantités de chaleur degagées diffèrent peu entre elles, les températures finales sont toutes placées dans une même région du thermomètre. Or, comme on le verra plus tard, les différences entre les températures marquées dans cette région et la température initiale constante (nous avous choisi 17°) sont après addition d'une constante déterminée une fois pour toutes, proportionnelles aux chaleurs dégagées dans le calorimètre, et par conséquent proportionnelles aux poids de corps brûlé dans la bombe. On doit donc trouver, aux erreurs de lecture près, un nombre constant, en divisant l'élévation thermométrique corrigée par le poids de la substance brûlée, c'est-à-dire pour l'élévation du thermomètre correspondant à la combustion de 1 gramme d'acide benzoïque.

Nous donnons ci dessous le résultat de dix combustions consécutives operées dans notre appareil avec l'acide benzoïque Standard

Les lectures étaient faites avec un bon viseur, placé à environ 60 centimètres du thermomètre calorimétrique.

Les corrections comportent :

1° La correction de refroidissement.

2° La correction pour la partie émergente de la tige, cette dernière correction est faible : à la température initiale, qui est constante, la partie émergente est en contact avec l'atmosphère du calorimètre et celle des cheminées qui traversent l'enceinte; la colonne mercurielle venant affleurer le bord supérieur du chapeau de l'enceinte, on peut considérer que cette partie émergente est toujours à la même température. A la temperature finale la partie émergente est égale à l'élévation thermométrique, on peut considérer qu'elle se trouve à la temperature extérieure. Or, dans la série de nos déterminations la température extérieure ne varie que de 2 degrés. Nous avons joint la correction de tige à la correction de refroidissement.

3° La correction pour la chaleur dégagée par le combustible auxiliaire, mèche de coton poudre de 1 à 2 milligrammes, et par la formation d'acide nitrique. Cette correction a été calculée d'après

nos propres expériences sur le coton poudre et les données courantes sur la chaleur de formation de l'acide nitrique :

Numéro de la détermination	Poids de l'acide benzoïque	Élévation du thermomètre lue	Correction pour le refroidissement et la tige émergente et ac. nitrique	Correction pour combustion de la mèche de coton poudre et formation de NO^3H	Élévation du thermomètre corrigée	Élévation du thermomètre pour combustion de 1 gr. d'ac benzoïque St.
1	1,2931	3°355	+0°0031	−0°0075	3°3506	2°591
2	1,4856	3,852	+0,0064	−0,0092	3,8492	2,591
3	1,1990	3,114	+0,0005	−0,0077	3,1068	2,591
4	1,2628	3,278	+0,0027	−0,0087	3,2720	2,591
5	1,0436	2,708	+0,0011	−0,0076	2,7045	2,591
6	1,3859	3,598	+0,0019	−0,0088	3,5911	2,591
8	1,3589	3,524	+0,0007	−0,0071	3,5176	2,589
9	1,3717	3,559	+0,0003	−0,0070	3,5523	2,590
10	1,3660	3,545	+0;0029	−0,0089	3,5390	2,591
11	1,1151	2,892	+0,0025	−0,0070	2,8875	2,589

Dans la dernière colonne nous nous sommes arrêtés aux unités· Nous n'avons pas cru devoir inscrire les décimales, contrairement à plusieurs auteurs qui n'hésitent pas à le faire, alors qu'ils sont à peine sûrs du chiffre de leurs unités.

On peut se rendre compte que nos résultats diffèrent entre eux, pour les nombres extrêmes de un millième environ

Nous n'avons donné aujourd'hui que des élévations thermométriques et leur rapport aux poids de substances brûlées. Il nous reste à passer de ces lectures aux chaleurs de combustion. Pour cela il nous faut connaître la capacité calorifique de notre calorimètre, c'est-à-dire procéder à son étalonnage.

La description de cette opération et l'exposé des résultats obtenus fera l'objet d'un prochain mémoire.

Paris, Collège de France. Laboratoire de Chimie organique

Nous tenons à remercier les Etablissements Poulenc frères, qui ont construit l'appareil que nous venons de décrire. Nous exprimons plus particulièrement notre gratitude à MM. Calmels et Malsallez, avec lesquels nous avons été heureux de collaborer, et dont les précieux conseils nous ont permis de résoudre bien des difficultés.

BIBLIOGRAPHIE

Frédérick Barry. — Le maintien des conditions adiabatiques dans la calorimétrie, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 899.

Frédérick Barry. — Procédés calorimétriques pour la détermination de la chaleur dans les réactions lentes : chaleur d'inversion de

la sucrose par les acides, *J. Am. Chem. Soc.* 1920, t. **42,** p. 1295 et 1911.

BENEDICK et HIGGINS. — Calorimètre adiabatique pour la bombe calorimétrique, *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, t. **32,** p. 461.

BRION. — Correction pour l'échange de chaleur avec les entourages dans les petits calorimètres, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1909, t. **41,** p. 1406.

E. COHEN et TH. MOESVELD. — *Zeit. f. phys. Chem.*, 1920, t. **95.** p. 305.

DANIELS. — Un calorimètre adiabatique, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, t. **38,** p. 1473.

DERBY et W. MARDEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1913, p. 1767.

DICKINSON. — *Bull. Bureau of Standard*, 1914, t. **11,** p. 213.

DICKINSON. — *J. Washington Acad. Scienc.*, 1914, t. **4,** p. 434.

FISCHER et WREDE. — Sur la chaleur de combustion de quelques composés organiques, *Berl. Akad. Ber.*, 1904, p. 687.

FRIES. — Devis d'une bombe adiabatique, *J. Am. Chem. Soc.*, 1912, t. **34,** p. 643.

F. W. GRAY. — Un calorimètre adiabatique, *J. of. Chem. Soc.*, 1914, t. **105,** p. 1010.

W. JAEGER et VON STEINWEHR. — Contributions aux mesures calorimétriques des chaleurs de combustion, *Zeit. f. physik. Ch.*, 1905, t. **53,** p. 153.

W. JAEGER et H. VON STEINWEHR. — Remarques sur une publication de Th. W. Richards, J. Henderson et S. Forbes, *Zeit. f. physik. Ch.*, 1906, t. **54,** p. 429.

W. JAEGER et H. VON STEINWEHR. — *Ann. Phys.*, 1906, t. **4,** p. 21.

W. JAEGER et H. VON STEINWEHR. — Augmentation de la précision des mesures calorimétriques par l'emploi de thermomètres en platine, *Verh. D. Phys. Gesel*, 1903, t. **5,** p. 353.

W. JAEGER et H. VON STEINWEHR. — Etalonnage d'une bombe calorimétrique de Berthelot en unités électriques au moyen d'un thermomètre en platine, *Ann. Phys.*, t. **4,** 21, p. 23.

RICHARDS, HENDERSON et FORBES. — Elimination de l'inertie du thermomètre et des pertes accidentelles de chaleur en calorimétrie, *Am. Acad. Proc.*, 1905, t. **41,** p. 3.

RICHARDS, HENDERSON et FREVERT. — Sur la détermination adiabatique de la chaleur de combustion des composés organiques, principalement du sucre et du benzol, *Am. Acad. Proc.*, 1905, t. **42,** p. 573.

RICHARDS, HENDERSON et FORBES. — Sur l'élimination du retard du thermomètre et les pertes de chaleur en calorimétrie, *Zeit. f. Physik. Ch.*, 1905, t. **52,** p. 551.

RICHARDS, HENDERSON et FREVERT. *Zeit. f. Physik. Ch.*, 1907, t. **59,** p. 532.

Th. RICHARDS et BARRY. — Chaleur de combustion des carbures aromatiques et de l'hexaméthylène, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, p. 993.

RICHARDS et OSGOOD. — Régulateur synthermique, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, t. **37,** p. 1718.

Th. W. RICHARDS et HAROLD DAVIS. — Amélioration dans la

combustion calorimétrique. Chaleur de combustion du toluène, *J. Am. Chem. Soc.* 1917, p. 341.

J. A. RICHE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1913, t. **35**, p. 1747.

ROEHRICH. — Une nouvelle méthode de mise de feu dans la bombe calorimétrique, *8e Congrès International de Chimie appliquée 10*, 1912, p. 269.

ROTH et AUWERS. — Recherches thermochimiques, *Ann. Chem.*, 1914, t. **407**, p. 109.

A. SCHUKAREW. — Sur les corrections pour le rayonnement thermique dans les recherches calorimétriques, *Zeit. Physik. Ch.*, 1906, t. **56**, p. 453.

W. SWIENTOSLAWSKI et J. PAKOVITZ. — Construction d'un nouveau calorimètre adiabatique, *J. Russ. Phy. Ch. Soc.*, 1914, t. **46**, p. 1284.

W. SWIENTOSLAWSKI. — Modifications au calorimètre adiabatique, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 875.

P. E. VERKADE, J. COOPS et H. HARTMANN. — Etalonnage d'un système calorimétrique, *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, t. **51**, p. 241.

Walter P. WHITE. — Calorimètre de haute précision, *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, p. 2313.

Walter P. WHITE. — Convection de la chaleur et la loi de Newton, *Phys. Rev.*, 1917, t. **10**, p. 743.

Walter P. WHITE. — Fuites thermiques et modèles calorimétriques, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, t. **40**, p. 379.

Walter P. WHITE. — Retard calorimétrique, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, t. **40**, p. 1858.

Walter P. WHITE. — Un calorimètre précis, *Phys. Rev.*, 1908, t. **27**, p. 326.

Walter P. WHITE. — *Phys. Rev.*, 1910, t. **31**, p. 562.

Walter P. WHITE. — Etudes des inerties et des erreurs en calorimétrie, *Phys. Rev.*, 1910, t. **31**, p. 696.

Walter P. WHITE. — Conditions de la précision calorimétrique, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, t. **40**, p. 1872.

WREDE. — Sur la détermination des chaleurs de combustion par la bombe avec l'emploi d'un thermomètre à résistance en platine, *Zeit. f. phys. Chem.*, 1911, t. **75**, p. 81.

N° 119. — Sur divers états de l'oxyde de glucinium; par MM. H. COPAUX et C. MATIGNON.

(30.9.1925).

Nous avons eu l'occasion d'observer que la glucine, lorsqu'elle est préparée par calcination d'un sel décomposable à température pas trop haute, possède des propriétés assez notablement différentes, suivant le degré de sa calcination.

Ce phénomène est particulièrement facile à suivre sur le carbonate basique, corps bien connu de ceux qui ont étudié les composés du glucinium.

Pour préparer le sel basique, on précipite d'abord par un petit excès d'ammoniaque une solution étendue de sulfate de glucinium : le précipité d'hydroxyde, essoré et sommairement lavé, est mis en contact avec un peu d'eau et une quantité de carbonate d'ammoniaque solide, suffisante pour que le tout, tiédi vers 40 à 50°, se dissolve entièrement, sauf un peu de silicate de glucinium, qui reste ordinairement comme résidu. On filtre et l'on fait bouillir le liquide ; le carbonate double soluble de glucinium et d'ammonium se dissocie et l'on voit se déposer un précipité grenu, où la presque totalité de la glucine est rassemblée.

Ce produit de décomposition, qui constitue le carbonate basique, n'a pas de formule précise ; il retient une dose notable de sulfate, dont on le débarrasse en le redissolvant, après filtration et lavage, dans l'acide chlorhydrique étendu et en renouvelant le traitement. Le second précipité, exempt de sulfate et de bases autres que la glucine, contient, après dessiccation à froid, environ 35 0/0 de GlO, en combinaison avec CO^2 et H^2O.

Décomposition du carbonate. — Nous avons suivi la marche de la décomposition de ce corps en fonction de la température en introduisant 1gr,5 à 2 gr. du sel basique dans un creuset de platine, suspendu sous le plateau d'une balance par un fil de platine de 0m,1 de diamètre, long de 70 cm. Le creuset pénétrait dans un tube vertical chauffé électriquement, dont l'orifice inférieur était fermé par une épaisse bourre d'amiante, traversée par un pyromètre ; l'orifice supérieur du tube portait un bouchon réfractaire, percé

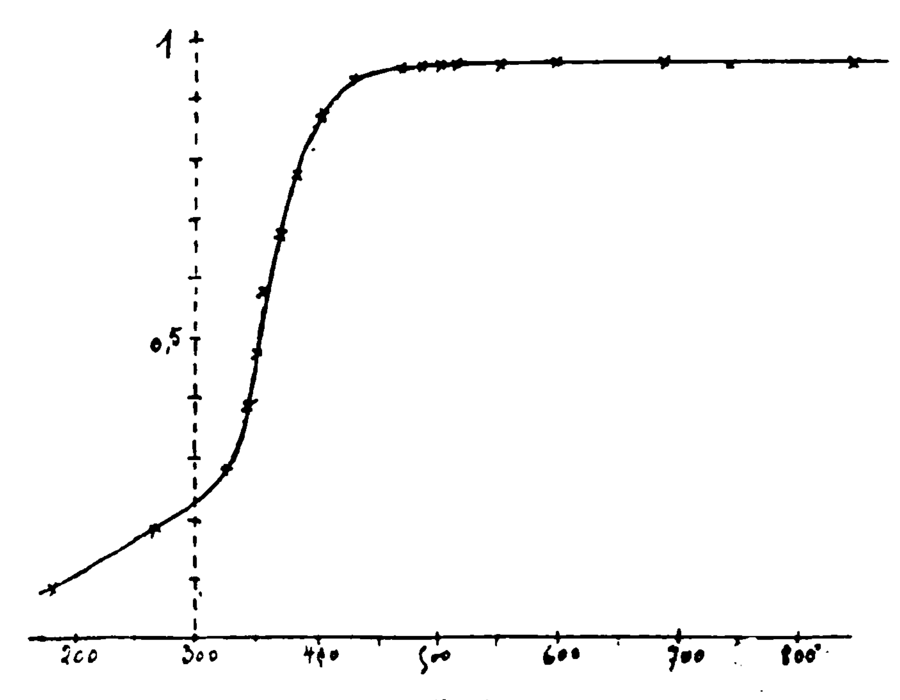


Fig. 1.

d'un trou central, juste assez large pour laisser passer le fil sans frottement.

A mesure que le creuset s'allégeait de l'eau et du gaz carbonique émis par son contenu, on rétablissait l'équilibre de la balance en ajoutant les poids nécessaires. Ce dispositif s'est montré sensible

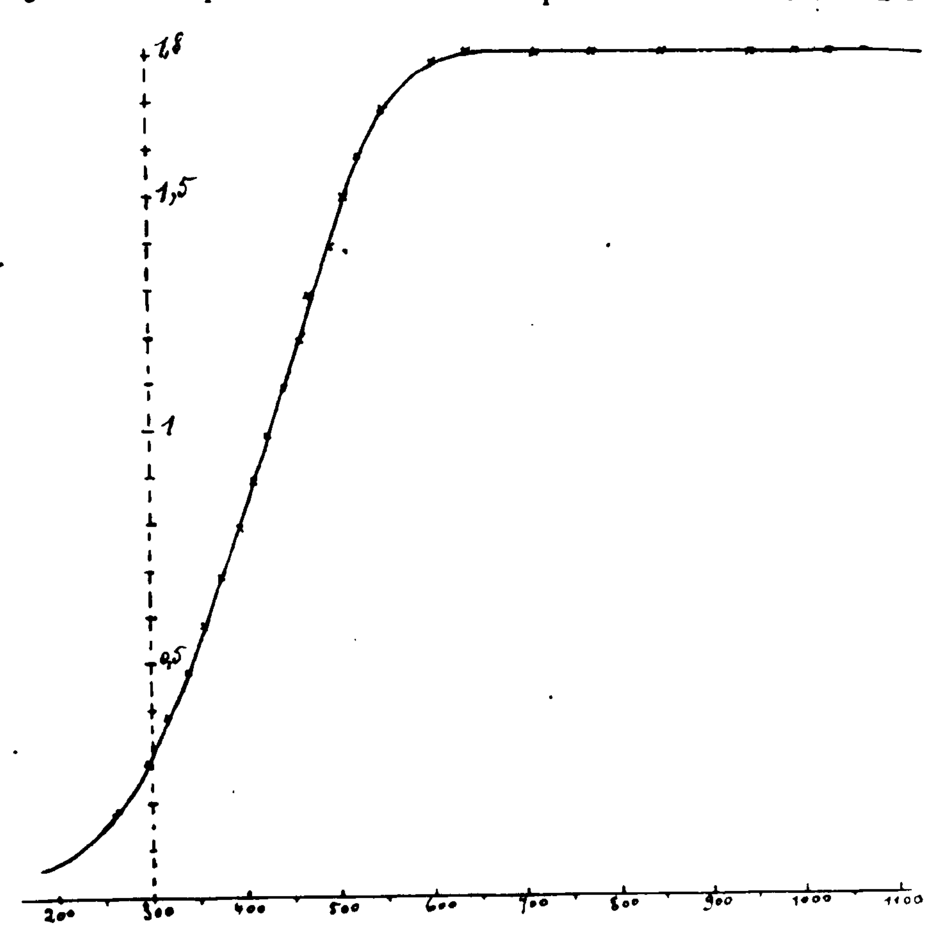


Fig. 2.

Abscisses : Températures. — Ordonnées : Pertes de poids en gr. de 2gr,608 d'hydroxyde précipité de l'acétate et séché à 105°.

à 0mgr,5 près, même aux environs de 1000°, où l'on aurait pu s'attendre à quelques perturbations causées par les remous de l'atmosphère du four.

Un exemple des résultats obtenus est donné par la figure 1, relative à un échantillon de carbonate basique pesant 1gr,505 chauffé grogressivement depuis la température ambiante jusqu'à 850°, en cinq quarts d'heure environ.

La figure 2 est relative à un échantillon d'hydroxyde très pur, précipité par l'ammoniaque dans une solution aqueuse d'acétate basique de glucinium préalablement distillé à sec ; le précipité avait été séché ensuite à 105°.

Pour l'hydroxyde comme pour le carbonate, la perte de poids s'accomplit en deux temps. Elle est d'abord rapide et massive, puis, à partir d'une température qui varie entre 500 et 650°, suivant la vitesse de l'échauffement, elle devient lente et faible, mais nettement mesurable.

Par exemple, il est perdu : 0gr,006 sur 1gr,505 de sel initial entre 600 et 850° (*fig* 1), 0gr,016 sur 2gr,603 entre 640 et 1010° (*fig.* 2), soit que l'oxyde abandonne, dans la seconde phase de décomposition, un reste d'eau occluse, soit plutôt qu'il se polymérise progressivement avec perte d'eau.

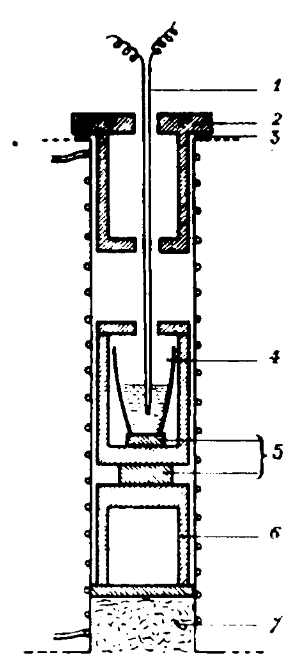


Fig. 3.

1. Pyromètre. — 2. Bouchon creux en terre réfractaire. — 3. Cordon d'amiante. — 4. Creuset de platine enfermé dans un creuset cylindrique en terre. — 5. Cales en terre d'infusoires agglomérée. 6. — Creuset renversé servant de support. — 7. Tampon d'amiante.

Densité de l'oxyde calciné à diverses températures. — Au cours de cette seconde période, les propriétés de l'oxyde changent, et notamment sa densité, comme l'indiquent les mesures suivantes, prises dans l'essence de térébenthine, de densité 0,8615 à 15° et rapportées à l'eau à 15°.

Oyde préparé par calcination du carbonate basique à....	775°	875°	1100°
Densité....................	2,876	2,926	3,010

Le nombre 3,010 est très voisin de ceux que P. Lebeau a obtenus en 1896 pour la glucine cuite à 1200° et au-delà : 3,010 à 3,025 à 0°.

Vitesse d'échauffement. — La continuité de cette transformation de l'oxyde nous a été confirmée par la comparaison des courbes d'échauffement, entre 500 et 1000°, de deux échantillons d'oxyde provenant du même carbonate, cuit à 725°, dans un cas, et à 1100°, dans l'autre.

Pour ces mesures, l'échantillon d'oxyde, pesant environ 3gr,5, était placé dans un creuset de platine, au centre d'un tube de porcelaine disposé comme l'indique la figure 3, pour diminuer la convection et réaliser un échauffement bien progressif :

A. — *Glucine cuite à 1100°.*

Temps en minutes.	0	2	4	6	8	10	12	14
Températures	545°	565	620	665	715	755	800	830
Temps en minutes	16	18	20	22	24	26	28	
Températures	865°	885	910	935	960	975	1000	

B. *Glucine cuite à 725°.*

Temps en minutes.	0	2	4	6	8	10	12	14
Températures	465°	520	565	620	675	725	780	820
Temps eu minutes.	16	18	20	22	24	26	28	
Températures	855°	885	910	930	955	985	1000	

Si la transformation s'était faite à point fixe ou tout au moins dans une région étroite de l'échelle des températures, elle aurait dû se traduire par une différence de forme entre la courbe relative au second oxyde, en cours d'évolution, et celle du premier, déjà transformé avant l'expérience et devenu inerte.

Or, les courbes de la figure 4, construites avec les coordonnées précédentes, sont régulièrement ascendantes, sans palier ni point anguleux ; la transformation apparaît donc comme irréversible, sans point de transition précis, et accompagnée d'un dégagement de chaleur très faible, sinon nul.

Vitesse de dissolution. — La différence des états de la glucine se manifeste encore par leur inégale vitesse de dissolution dans l'acide fluorhydrique, réactif adopté ici parce qu'il est le seul qui dissolve assez rapidement l'oxyde à froid pour servir à de telles expériences.

Ainsi, une partie de glucine provenant du carbonate calciné à 800° se dissout complètement en 2 minutes, à 12°, dans 500 parties d'acide fluorhydrique à 300 gr. par litre, tandis qu'il faut 25 minutes environ, dans les mêmes conditions, pour atteindre la limpidité complète, avec de la glucine cuite à 1100°.

Chaleur de dissolution dans l'acide fluorhydrique. — Nous avons répété à cette occasion la mesure de la chaleur de dissolution de

la glucine dans l'acide fluorhydrique, déjà prise antérieurement par l'un de nous, mais sans distinction d'état de l'oxyde (1).

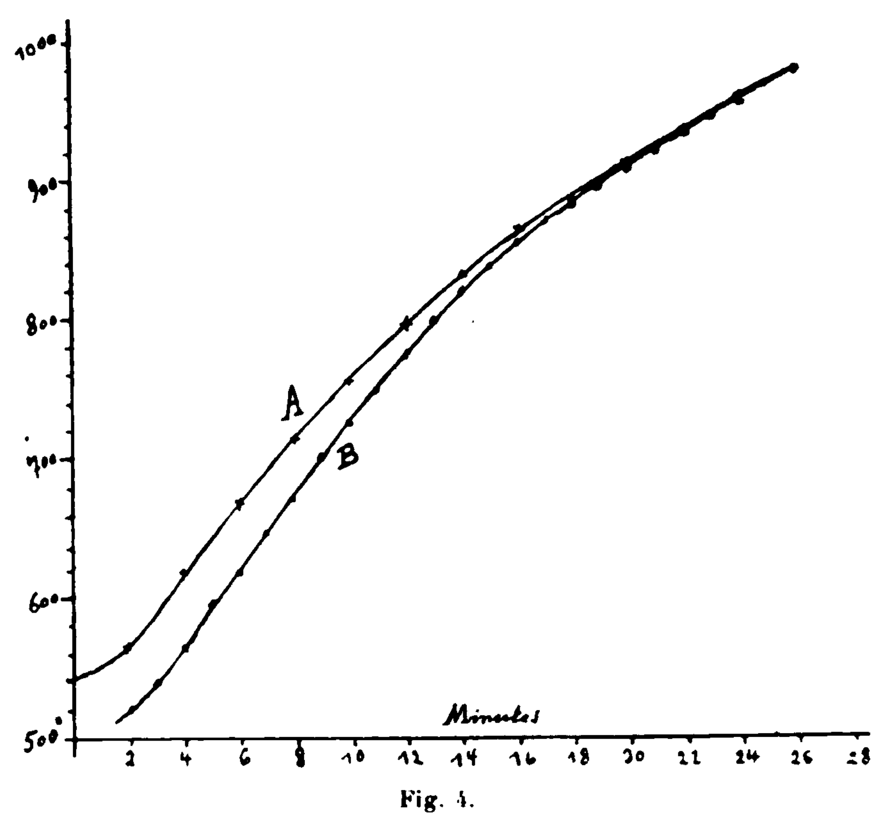


Fig. 4.

A. Glucine cuite à 1100°. — B. Glucine cuite à 725°.

Voici un exemple de nos déterminations :

Glucine cuite à 1100°	$0^{gr},7132$
Acide à 303 gr. FH par litre	$352^{gr},5$
Chaleur spécifique de cette solution	0,77
Valeur en eau du calorimètre et des accessoires	$7^{gr},38$
Durée totale de la dissolution	21 min.

$$\Delta t = 23°,222 - 21°,100 + 0°,148 = 2°,270$$

En raison de la longue durée de la dissolution, la correction du refroidissement (ici 0°,148), a été fixée par une expérience particulière, c'est-à-dire qu'aussitôt après la mesure, on a ramené la dissolution fluorhydrique à trois températures convenablement espacées entre la température initiale et la température finale, et déterminé en chacun de ces points la vitesse du refroidissement.

(1) H. Copaux et Ch. Philips, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 579.

Le graphique ainsi construit a permis de connaître les corrections relatives à chaque minute et de les totaliser :

	Glucine provenant d'un même échantillon de carbonate calciné			
	à 800°		à 1100°	
	(H. C.)	(C. M.)	(H. C.)	(C. M.)
	Cal	Cal	Cal	Cal
Chaleur de dissolution à 23° ...	22,03	21,99	22,20	22,40
— — ...	22,18	22,06	22,23	»

Ici, la différence est faible, et dans un sens imprévu, car nous nous attendions à trouver des nombres plus forts pour l'oxyde le moins calciné (1).

Il est vrai que l'acide fluorhydrique est un milieu si incommode que, malgré le soin apporté à nos expériences, nous n'osons pas garantir la certitude de cette anomalie. Mais nous ne sommes pas tentés non plus de l'écarter comme incompatible avec les lois thermodynamiques, parce qu'il s'agit ici, non pas d'un changement dimorphique simple, mais d'une transformation qui se complique d'une perte d'eau, et si la déshydratation proprement dite absorbe plus de chaleur que n'en dégage le changement d'état, le contenu d'énergie le plus grand doit être dans l'oxyde le plus calciné.

Quoi qu'il en soit, il est prouvé par ce qui précède que la glucine, comme tant d'autres oxydes, évolue sous l'effet de la chaleur, contrairement à ce qui est généralement écrit. Pour atteindre son état définitif, elle doit être calcinée à une température assez haute, qui, lorsqu'on est parti du carbonate basique, est de l'ordre de 1000°.

N° 120. Sur les azotates de bismuth ; par M. PICON.

(26.9.1925.)

Les études faites par de nombreux auteurs sur les azotates de bismuth ont abouti à la description d'un grand nombre de sels basiques dont l'existence est parfois incertaine, car les recherches ont été poursuivies en employant des méthodes de dosage de l'eau et de l'azote très variables. De plus, peu de renseignements ont été fournis sur les propriétés que possède l'eau dans ces sels. Nous avons donc repris l'étude des azotates de bismuth spécialement à ces deux points de vue.

Dès 1839, Graham (2) observa que sous l'action de la chaleur le nitrate neutre fournissait de l'eau, des vapeurs nitreuses et un sel

(1) Nous nous sommes assurés, avant l'expérience, que l'échantillon calciné à 800° était promptement soluble dans l'acide fluorhydrique à 30 0/0 et nous avons tenu compte dans le calcul des trois millièmes environ d'eau restant dans la glucine cuite à 800°.

(2) GRAHAM, *Annalen*, 1839, t. 29, p. 16.

basique stable entre 78° et 260°. Ce même sel porté à 300° contiendrait encore de l'eau d'après Gladstone (1) et ne donnerait l'oxyde exempt d'azote qu'à environ 500°. Il aurait une formule voisine de $N^2O^5.Bi^2O^3.H^2O$.

Ruge (2) en 1865, obtint entre 50° et 78° un composé basique ayant pour constitution $2N^2O^5.Bi^2O^3.H^2O$ mais pas absolument stable à cette température et donnant finalement le sel déjà préparé par Graham et Gladstone. Par hydrolyse de l'azotate neutre, il produit un azotate hydraté $N^2O^5.Bi^2O^3.2H^2O$, possédant donc la formule actuellement adoptée pour le magistère de bismuth $NO^3.Bi(OH)^2$, mais ce corps se transformait encore sous l'action de l'eau pour donner finalement un autre composé $N^2O^5.2Bi^2O^3.H^2O$ qui serait stable même en présence d'eau bouillante d'après Ditte (3).

Yvon (4), en 1877, crut isoler par chauffage du sel neutre à 120° un corps cristallisé basique hydraté de formule $N^2O^5.Bi^2O^3.0{,}5H^2O$ qui, cependant devenait anhydre à 100° ; et, contrairement aux indications de Graham et de Gladstone, le même auteur pense qu'à 260° on peut obtenir une décomposition complète du nitrate avec production de l'oxyde Bi^2O^3. Ces assertions, qui se trouvent être inexactes, sont reproduites dans la plupart des documentations chimiques.

Beaucoup d'autres sels basiques ont été signalés, mais Rutten en 1902 (5), ne retrouve que les sels indiqués par Ruge. Cependant, il ne croit pas que le magistère de bismuth ait la formule donnée par cet auteur ; il le décrit comme un mélange de 2 sels plus basiques $5N^2O^5.6Bi^2O^3.8H^2O$ et $9N^2O^5.10Bi^2O^3.7H^2O$. Le premier de ces composés avec une hydratation différente avait été signalé par Becker en 1848 (6).

Dosage de l'eau.

Tout d'abord, il faut remarquer que les nitrates basiques de bismuth sont des sels desquels on ne peut extraire sans décomposition la totalité de leur eau. Ce fait n'est pas nouveau, mais il n'a pas encore été démontré. Seuls Graham et Gladstone ont écrit, et ceci est inexact d'ailleurs, que le nitrate neutre chauffé vers 260° ou 300° contient encore de l'eau. Par contre, le plus souvent les analystes déclarent dessécher ces sels à l'étuve à 110°.

Or, nous avons constaté que, non seulement le vide de la trompe à mercure à froid en présence de soude ou d'anhydride phosphorique ne permet pas d'obtenir un produit exempt d'eau, mais que, par exemple, le sous-nitrate répondant à la formule du Codex de 1908 perd dans une étuve à 112° 5 0/0 de son poids en 24 heures.

(1) Gladstone, *Memoirs of the Chemical Society London*, 1848, vol. III, p. 481.
(2) Ruge, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1865, t. 96, p. 115.
(3) Ditte, *C. R.*, 1874, t. 79, p. 956.
(4) Yvon, *C. R.*, 1877, t. 84, p. 1161.
(5) Rutten, *Z. anorg. Ch.*, 1902, t. 30, p. 342.
(6) Becker, *Arch. Pharm.*, 1848 (2), t. 55, p. 129.

5,9 0/0 en 7 jours et 8,8 0/0 en 40 jours. En particulier, après 7 jours, le produit a perdu un peu d'acide azotique et contient cependant encore 2,49 0/0 d'eau. (Le rapport Bi^2O^3/Az^2O^5 est de 4,59 au lieu de 4,29.) Après 2 mois de séjour à l'étuve à 100° le même produit contient encore 2,4 0/0 d'eau.

Le dosage de l'eau totale dans ce produit ne peut donc s'effectuer que d'après le procédé déjà employé par Heintz (1) en 1848 par décomposition par la chaleur en présence de cuivre et absorption de l'eau libérée par un desséchant.

Dosage de l'acide azotique.

En ce qui concerne les méthodes de dosage employées pour l'azote, on peut en trouver une grande variété dans la littérature chimique.

Le traitement du sel à l'ébullition en présence de soude ou de potasse titrée décinormale, deminormale (2) et normale (3), même non carbonatée, a été très employé. Il suffit, en effet, de déterminer volumétriquement la quantité de soude saturée par l'acide nitrique; mais les résultats sont toujours inexacts car on ne peut arriver à extraire tout l'azote contenu dans le nitrate. Toutefois comme l'oxyde de bismuth impur obtenu retient énergiquement la soude en excès, il en résulte une erreur en sens contraire de la première. Néanmoins nous n'avons jamais pu obtenir des résultats avec une erreur de moins de 5 0/0 lorsque le sel devient aussi basique que le sous-nitrate de bismuth officinal. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-après.

Rutten a décrit ce dosage comme exact; mais au lieu de le contrôler avec un azotate basique de composition connue, il le vérifie avec un mélange d'acide azotique et de carbonate de bismuth sans même spécifier les proportions relatives de ces composés.

L'eau de baryte (4) conduit à des résultats à peine meilleurs. Après ébullition du sel avec un excès de la solution alcaline, on élimine l'excès de cette dernière par l'acide carbonique. On décompose le bicarbonate formé en portant à 100° et dans la liqueur contenant l'azotate de baryum on dose le métal en sulfate. L'erreur est, encore par défaut, de 4 à 5 0/0, bien que le carbonate de baryte ne soit pas totalement insoluble dans l'eau et que cela doive conduire à une valeur légèrement trop forte.

Le dosage de l'acide azotique par oxydation de l'acide oxalique suivant la méthode de Desbourdeaux a été aussi utilisé (5). On emploie l'acide titré en solution fortement sulfurique. L'acide azotique se réduit s'il y a du manganèse, en protoxyde d'azote; mais en présence de vanadium, comme Desbourdeaux (6) l'a indiqué lui-même, il se forme du bioxyde d'azote et des vapeurs nitreuses

(1) Heintz, *J. Prakt. Ch.*, 1848, t. 45, p. 105.
(2) Luce, *J. P. C.*, 1924 (7), t. 30, p. 310.
(3) Janssen, *Arch. Pharm.*, 1851 (2), t. 68, p. 132.
(4) Luce, *J. P. C.*, 1918 (7), t. 17, p. 349.
(5) Desbourdeaux, *Thèse de doctorat en pharmacie*, Paris 1903

au contact de l'air. Lorsqu'il y a du bismuth, il se produit toujours du bioxyde d'azote, mais il est encore nécessaire d'ajouter un sel de manganèse ou de vanadium pour amorcer la réaction. En présence de vanadium, on n'obtient que du bioxyde si l'on opère dans un courant d'acide carbonique et la réaction est celle indiquée par Desbourdeaux dans laquelle 2 molécules d'acide azotique oxydent 3 molécules d'acide oxalique : $3(CO^2H)^2 + 2NO^3H = 6CO^2 + 4H^2O + 2NO$.

En présence de manganèse et de bismuth on obtient un mélange de protoxyde et de bioxyde d'azote; la réaction n'est plus simple : la même quantité d'acide azotique oxyde entre 3 et 4 molécules oxaliques. En outre, dans ces dosages en présence d'acide oxalique, il se forme un précipité cristallin très dur et abondant d'oxalate de bismuth qui ne se redissout que par trituration dans de l'acide sulfurique concentré à environ 20 0/0 et porté vers 70°. Il est nécessaire de tenir compte de ce precipité contenant de l'acide oxalique lors du dosage et de le dissoudre. La formule qui a été donnée pour ce dosage ne tenait pas compte du précipité d'oxalate; elle prévoyait, par contre, la production d'oxyde de carbone et l'oxydation de 6 molécules d'acide oxalique par 2 molécules d'acide azotique. Eu réalité, il faut opérer en présence de vanadium et la formule de la réaction est celle rappelée plus haut.

Les valeurs obtenues sont du reste encore trop faibles sauf pour le sel neutre et présentent un écart maximum voisin de 10 0/0.

Toutes les méthodes précédentes ne sont acceptables que pour le nitrate neutre, car avec les sels basiques les erreurs deviennent considérables. Ceci tient, tout au moins pour une bonne part, à ce que ces sels sont insolubles, parfois même cristallisés; il peut aussi se produire d'autres sels cristallisés insolubles tels que l'oxalate. Cet état d'insolubilité des produits dosés correspond aux mauvais résultats trouvés et permet de condamner toutes les méthodes précédentes.

L'ancienne méthode de dosage volumétrique des azotates par les sels ferreux permet au contraire d'obtenir des résultats sensiblement exacts n'ayant plus que le défaut général des méthodes volumétriques de fournir des valeurs avec uu écart maximum entre elles généralement supérieur à 1 0/0. Ce dosage s'effectue avec du sulfate de fer titré par le permanganate de potassium et en suivant exactement le procedé adopté par Desbourdeaux. Les résultats ne sont satisfaisants que si l'on a soin de se mettre rigoureusement à l'abri des causes d'erreur principales; tout d'abord on doit opérer dans un courant de gaz exempt d'oxygène, par exemple de l'acide carbonique, à la vitesse minimum de 1/2 cc. par seconde; le volume de l'appareil doit être suffisamment petit. Enfin, il faut dissoudre le sel de bismuth dans le réactif ferreux avant de commencer la réaction; pour cela, on délaie le sel bien pulvérisé dans les premières parties du réactif, puis en agitant doucement, on assure une dissolution complète avec une quantité suffisante de liquide. Il ne reste plus qu'à chasser complètement l'air de l'appareil avant de chauffer. L'ébullition doit être prolongée environ 30 minutes après que la teinte brune a disparu. Vers la fin de la

TABLEAU I.

titre en N^2O^5 du sel analysé (méthode de Dumas)	Résultats trouvés par : la soude *n*/10	la soude *n* du sodium	la baryte et pesée en SO^4Ba	l'acide oxalique et un sel de Mn	l'acide oxalique et un sel de Vd	le sulfate ferreux
18.19 (Codex 1908).	...	...	...	...	13.43 à 16.26 (4 essais)	
18.11 (Codex 1908).	16.85	17.15 16.85	...	...	...	17.62 18.11 18.25
15.45 0/0 15.5 0/0 (Sel commercial).	14.76 14.77 15.1 Moyenne 14.77	14.65 13.87	14.90 14.80	17.12 à 18.88 10 essais moyenne 18.05	14.35 à 15.82 8 essais moyenne 15.06	15.28 15.22 15.35 15.32
16.97 0/0 17.13 0/0 (Codex 1884).	...	...	...	...	...	17.04 16.82 16.97
33.37 0/0 33.43 Nitrate neutre (Théorie 33.42 0/0).	32.92 33.21	...	32.77 32.31	...	32.74 33.02 34.02	

réaction il peut se former quelques cristaux, probablement de sulfate de bismuth. Il se produit alors des soubresauts et, dans ce cas, il est nécessaire d'employer un réfrigérant à tube intérieur mince pour éviter des rentrées d'air dans l'appareil dues aux soubresauts et qui oxyderaient le sel ferreux.

Dans le tableau I nous donnons les résultats fournis par les différentes méthodes d'analyses qui ont été employées et par celle au sulfate ferreux que nous préconisons pour l'essai du médicament tout en gardant évidemment la méthode de Dumas comme dosage pour les recherches.

L'analyse des nitrates basiques et en particulier du sous-nitrate de bismuth officinal ne peut donc être faite avec le sel desséché et le dosage de l'azote ne peut être réalisé avec exactitude par les méthodes déjà préconisées utilisant les alcalis ou l'acide oxalique.

La détermination de l'azote en volume et celle de l'eau par pesée après décomposition du sel en présence du cuivre au rouge sont les procédés de choix déjà indiqués par Heintz. Le dosage volumétrique des azotates par le sulfate ferreux peut aussi être employé (1).

(1) Le mode opératoire à suivre dans ce dernier cas est le suivant : On pèse une quantité de sel correspondant à une prise d'essai inférieure à 0gr,10 d'anhydride azotique et on l'introduit dans un ballon de 125 cc. avec 50 cc. de la solution suivante :

Sulfate ferreux	75 gr.
Acide sulfurique pur.................	250 cc.
Eau q. s. pour..........	1000 cc.

Le récipient est immédiatement fermé par un bouchon de caoutchouc à 2 trous laissant passer un tube de verre coudé servant à l'arrivée d'un courant d'acide carbonique et le tube central d'un réfrigérant par lequel le même gaz sort de l'appareil. Le premier tube s'arrête à environ 1 centimètre au-dessus du niveau du liquide dans le ballon. Par légère agitation on dissout le sel dans le réactif et l'on fait passer le courant de gaz carbonique réglé à environ 1/2 cc. par seconde. Après 15 minutes on chauffe doucement à feu nu à l'ébullition et l'on prolonge l'action de la chaleur pendant encore 30 minutes après que le liquide devenu momentanément brun a viré complètement au jaune. Après refroidissement dans le courant gazeux on détermine le sulfate de fer non oxydé par titrage volumétrique avec une solution de permanganate de potasse à environ 20 gr. par litre.

La teneur exacte en anhydride azotique du sel peut se calculer de la façon suivante :

Avec une prise, voisine de 2 grammes, exactement pesée d'oxalate d'ammoniaque hydraté pur, on fait 100 cc. de solution. Avec 20 cc. de cette liqueur, additionnée d'acide sulfurique, on titre la solution de permanganate de potassium et l'on peut déterminer ainsi quelle quantité d'anhydride azotique correspond à 1 cc. de la solution manganique : 3 molécules-grammes d'oxalate d'ammoniaque $(CO^2NH^4)^2,H^2O$ ou 426 grammes réduisent en bioxyde d'azote une molécule-gramme ou 108 grammes d'anhydride azotique. Il faut donc multiplier le poids d'oxalate correspondant à 1 cc. de permanganate par le rapport $\frac{108}{426}$ pour connaître la quantité d'anhydride azotique qui correspond au même volume ; elle est voisine de 0gr,014.

Pour les déterminations ultérieures, il suffit de titrer à chaque fois

Formule des azotates basiques de bismuth employés en pharmacie.

Dans le tableau II nous donnons les résultats des analyses faites avec des produits préparés suivant les procédés des Codex medi-

TABLEAU II.

Nature du produit	N^2O^5	Bi^2O^3	H^2O	$\frac{Bi^2O^3}{N^2O^5}$
Sous nitrate du Codex 1908. Théorie pour :				
$N^2O^5Bi^2O^32H^2O$............	17.76	76.31	5.92	4.29
Trouvé pour le :				
Sel essoré................	18.19	73.75	»	4.05
Sel séché à 15°............	18.11	76.20	5.98	4.23
Sel desséché un jour à 50°.	17.94	76.99	5.02	4.29
Sous nitrate du Codex 1884 (d'après Rutten). Théorie pour :				
$5N^2O^5.6Br^2O^3.8H^2O$.......	15.57	80.28	4.15	5.15
$9N^2O^5.10Bi^2O^3.7H^2O$......	16.94	80.86	2.19	4.77
Trouvé pour un :				
a) Sel obtenu par précipitation rapide..........	17.13 16.97	80.40 80.44	2.40 2.50	4.71
b) Sel cristallisant après le précédent dans les eaux-mères..................	15.21 15.20	80.00	5.03	5.26
c) Sel obtenu par précipitation lente...............	16.73 16.90	79 96 80.16	3.16	4.78
d) Sel cristallisant après le précédent dans les eaux-mères................	15.65 15.63	79.93	»	5.11
e) Sel obtenu par précipitation avec 4 fois plus d'eau et pendant 24 heures.....	15.21 15.37	79.98 80.00	4.87	5.22

par le permanganate 50 cc. de solution de fer et 50 cc. de la même solution après ébullition en présence du sel de bismuth dans les conditions indiquées ci-dessus. La différence entre les 2 volumes de solution permanganique représente l'oxydation due à l'acide azotique et il suffit de multiplier par le titre en N^2O^5 de la solution pour connaître la quantité d'anhydride contenue dans la prise d'essai. On ramène ensuite à 100 grammes.

camentarius français de 1908 et de 1884. Le premier procédé consiste en l'hydrolyse du nitrate neutre à froid par une liqueur légèrement azotique et le second par la décomposition du même sel sous l'action de l'eau bouillante :

De ces analyses, on peut conclure que le produit du Codex 1908 possède bien la formule inscrite au Codex et qu'il contient même un très léger excès d'acide azotique partant après une dessiccation de 24 heures à 50°. Toutefois nous n'avons pas observé que le sel préparé convenablement sans impuretés organiques donne lieu pendant sa conservation à un dégagement de vapeurs nitreuses ainsi que cela a été signalé.

Pour le sous-nitrate du Codex 1884 nous pouvons constater que le sel obtenu est très voisin de la formule du corps cristallisé décrit par Rutten : $9N^2O^5.10Bi^2O^3.7H^2O$. Le produit isolé était aussi parfaitement cristallisé.

Si l'action de l'eau est effectuée avec un excès de liquide, la limite de basicité des nitrates obtenus même avec les produits cristallisés lentement dans les eaux-mères ne dépasse pas la teneur en oxyde du sel cristallisé $5N^2O^5.6Bi^2O^3.8H^2O$ également décrit par Rutten.

Tous les sels que nous avons préparés sont nettement cristallisés; ils ont été séchés pendant une nuit à 50° puis rehydratés à l'air (la prise de poids à l'air est très faible).

Les teneurs limites comme basicité des sous-nitrates officinaux sont donc celles du sel $5N^2O^5.6Bi^2O^3.8H^2O$, soit pour $\frac{Bi^2O^3}{N^2O^5}$ un rapport maximum égal à 5,15.

Action du vide et de la chaleur. Dosage de l'eau de constitution dans ces sels.

Les azotates de bismuth, tout au moins le sel neutre et les composés basiques faciles à préparer existant dans le magistère de bismuth, perdent de l'eau et de l'acide azotique sous l'action du vide ou de la chaleur.

Une certaine quantité d'eau reste dans ces sels, même dans le vide en présence d'anhydride phosphorique ou lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de 100°. D'après Graham (1), l'eau qui ne peut être séparée d'un sel que par l'action d'une température dépassant notablement 100° et à laquelle le composé subit déjà une décomposition est de l'eau de constitution. Cette distinction est difficile à faire pour l'azotate neutre de bismuth qui perd déjà de l'acide azotique à la température ordinaire et il nous paraît plus exact de prendre comme critérium de cette eau possédant des propriétés spéciales l'action du vide de la trompe à mercure (pression de 1/1000 de mm. de mercure) en présence d'anhydride phosphorique. Dans ces conditions, en effet, la presque totalité des sels hydratés perdent l'eau qu'ils contiennent. L'action de la chaleur à 110° peut

(1) GRAHAM, *Ann. Ch. Ph.* (2), 1836, t. 63, p. 45.

également être étudiée et nous pourrons ainsi déterminer dans les sels l'eau qui y est contenue sans y présenter de tension de vapeur.

Un dispositif expérimental simple nous a permis d'arriver à doser l'eau persistant dans la molécule des nitrates de bismuth. On emploie un tube en T assez large mais de capacité aussi réduite que possible et fermé à deux de ses extrémités. Dans les deux branches ainsi obturées, l'on place d'une part le sel à dessécher et d'autre part de l'anhydride phosphorique. On soude sur la canalisation de verre d'une trompe à mercure et l'on prépare un étranglement permettant de sceller à la flamme le tube lorsque le vide est obtenu.

Avec le nitrate neutre il est nécessaire pour arriver à un bon vide de refroidir à — 80° l'extrémité contenant le sel.

Le volume de l'appareil étant aussi réduit que possible, le sel ne perd dans le vide qu'une quantité très faible d'acide azotique inférieure à l'erreur possible des résultats analytiques.

Après un nombre suffisant de jours les tubes sont ouverts et l'on procède à l'analyse des sels déshydratés.

Action du vide à 15° en présence d'anhydride phosphorique. — Les résultats sont résumés dans le tableau III.

Les mêmes sels que ceux employés pour les expériences précédentes, sauf le sel neutre qui perd trop d'acide à l'étuve, ont été portés à 100° et les pertes de poids ont été après 10 jours de 3,64; 0,50 et 2,85 pour des sels contenant auparavant 6-2,45 et 4,87 0/0 d'eau; il en reste donc approximativement 2,4-2 et 2,5 0/0 ce qui correspond sensiblement aux formules des corps obtenus dans le vide sec à froid. Le nitrate neutre desséché par l'anhydride phosphorique ne perd toute l'eau qu'il contient que vers 150° en se décomposant profondément.

Les nitrates de bismuth privés d'eau de cristallisation ont donc les constitutions suivantes : $(NO^3)^6.Bi^2.(H^2O)^3$ (uitrate neutre) $(NO^3)BiO^{12}.5H^2O$ (sous-nitrate Codex 1908), $(NO^3)^{18}Bi^{20}O^{21}.6H^2O$ (Codex 1884), $(NO^3)^{10}Bi^{12}O^3.4H^2O$.

Ces constitutions sont compliquées pour les sels basiques, mais ne paraissent pas l'être plus que celles d'autres composés basiques déjà connus en chimie minérale. Les deux derniers produits avant déshydratation sont cristallisés et paraissent être des composés chimiquement définis; il n'est pas cependant impossible qu'ils ne soient que des solutions solides.

Le nitrate neutre de bismuth anhydre aurait été obtenu par Naumann et Schultz en 1904 (1) en précipitant du chlorure de bismuth par du nitrate d'argent, les 2 sels étant dissous dans l'acétone, mais aucune analyse du produit n'ayant été fournie on ne peut admettre que ce sel ait été réellement isolé. Son existence qui paraît cependant vraisemblable ne serait, du reste, pas en contradiction avec la grande affinité pour l'eau des sels de bismuth que nous venons de démontrer; cette dernière propriété permet d'expliquer la facile dissociation de ces sels en solution aqueuse.

Action de la chaleur. — La décomposition du nitrate neutre soit

(1) Naumann et Schultz, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 4332.

Tableau III.

Sel employé	Sel obtenu	N^2O^5		Analyse				$\frac{Bi^2O^3}{N^2O^5}$	
				Bi^2O^3		H^2O			
		théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé
$(NO^3)^3Bi.5H^2O$..........	....	.....	....	.....	....	.....	....	1.43	»
	$(NO^3)^6Bi^2.3H^2O$........	38.48	38.34	55.10	55.20 54.70	6.41	6.46 6.86	1.43	1.431
$NO^3Bi.(OH)^2$...........	....	17.76	....	76.31	....	5.92	....	4.29	»
	$(NO^3BiO)^{12}.5H^2O$......	18.39	18.31 18.35 18.22	79.04	79.26 79.31 79	2.56	2.56 2.53	4.29	4.32
Sel très voisin de $9N^2O^5.10Bi^2O^3.7H^2O$ ou $(NO^3)^{18}Bi^{20}O^{21}.7H^2O$.	....	16.94	....	80.86	....	2.19	....	4.77	»
	$9N^2O^5.10Bi^2O^3.6H^2O$ ou $(NO^3)^{18}Bi^{20}O^{21}.6H^2O$.	16.99	16.98 16.91	81.11	81.11 80.87	1.89	2.04 1.89	4.77	4.78
Sel très voisin de $5N^2O^5.6Bi^2O^3.8H^2O$ ou $(NO^3)^{10}Bi^{12}O^{13}.8H^2O$.	....	15.57	....	80.28	....	4.15	....	5.15	»
	$5N^2O^5.6Bi^2O^3.4H^2O$ ou $(NO^3)^{10}Bi^{12}O^{13}.4H^2O$.	15.90	15.81 16	81.98	82.10 82.25	2.12	2.09 2.13	5.15	»

par l'action d'une chaleur modérée, soit par celle de l'eau, n'aboutit à un résultat définitif que très lentement. L'action du vide ne peut être utilisé même lorsqu'on intercalc dans l'appareil un condenseur à gaz refroidi à —80° car le mercure de la pompe est attaqué par les vapeurs azotiques dégagées. Il faudrait mettre dans le condenseur de l'air liquide pour maintenir un vide suffisant dans l'appareil et que l'équilibre puisse être atteint en un temps non exagérément long.

Le tableau ci-joint permet de grouper nos résultats :

A 100°, dans un courant d'oxygène ou à l'étuve, on n'obtient pas de poids constant même après 2 mois de séjour.

A la même température, mais en utilisant l'eau bouillante, on peut après de nombreux épuisements préparer le sel déjà signalé par Ditte $(NO^3)^2Bi^4O^5.H^2O$ (théorie 0/0 : 10,25-88,07-1,71 ; trouvé 9,82 et 10-88,07 et 1,97).

A 260°, dans un courant d'oxygène, on reproduit après une expérience d'une durée de 15 jours le même corps mais anhydre $N^2O^5.2Bi^2O^3$ (théorie 0/0 : 10,42-89,57 ; trouvé 10,69-88,74 et 0,13 d'eau).

A 375°, dans le même courant gazeux, on arrive très lentement à un poids constant pour un composé d'une constitution très voisine de $(NO^3)^2.Bi^{10}O^{14}$ (théorie 0/0 : 4,44-95,56 ; trouvé 4,11-95,81 et 95,5).

Enfin à 425°, le sel se transforme intégralement en oxyde jaune anhydre Bi^2O^3.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux généralement reproduits dans les traités qui indiquent, d'après les affirmations d'Yvon, qu'à 260° on obtient l'oxyde anhydre.

N° 121. — Sur l'oxalate d'uranyle (réponse à M. Colani); par A. RAYNAUD.

(2.10.1925.)

A la suite des notes publiées en 1911 et 1912 aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1), et au *Bulletin de la Société Chimique* (2), notes auxquelles se rapporte M. Colani dans son dernier mémoire paru au *Bulletin* et intitulé : Etude de l'oxalate d'uranyle (3), je dois indiquer que j'avais publié, en 1914, le résultat de nouvelles recherches sur l'oxalate d'uranyle (4). Ce travail, dont M. Colani a pu ne pas avoir connaissance, venait rectifier sur certains points les notes antérieures.

(1) RAYNAUD, *C. R.*, 1911, t. **158**, p. 1480.
(2) ŒCHSNER DE CONINCK et RAYNAUD, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1912, t. **11**, p. 531.
(3) COLANI, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 856.
(4) Pour des raisons particulières, ce travail, en collaboration avec mon regretté collègue Ducelliez, a été présenté à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux et a paru au *Bulletin* de cette Société. (Voir V. A. RAYNAUD et F. DUCELLIEZ. Déshydratation de l'oxalate d'uranyle cristallisé et hydratation de sel anhydre. Procès verbaux des séances, années 1913-1914, séance du 26 mars 1914). La guerre m'en a fait ajourner la publication au *Bull. Soc. chim.*

En voici résumées les conclusions :

1° En ce qui concerne la déshydratation de l'oxalate d'uranyle cristallisé à 3 mol. de H^2O, ce sel chauffé à 100-120° a perdu d'abord 2 mol. (après 10 h. de chauffe) et n'a cédé sa 3e mol. qu'à température beaucoup plus élevée, au voisinage de son point de décomposition. La déshydratation complète sans décomposition du sel a été obtenue à 250° au bout de 4 heures.

2° Quant à la réhydratation du sel, l'étude de la courbe obtenue lors des expériences montre bien que l'oxalate d'uranyle anhydre, sel très hygroscopique, reprend rapidement ses 2 premières molécules d'eau, tandis que la 3e ne se fixe que beaucoup plus lentement, la vitesse d'hydratation diminuant d'une façon régulière.

Ces observations sont donc en parfait accord avec celles d'Ebelmen; les expériences pubiées quelques mois plus tard par M. Courtois (1) sont encore venues les contirmer, et les récents travaux de M. Colani apportent une nouvelle preuve de l'exactitude de ces vues.

N° 122. — Recherches sur les composés organo-aluminiques mixtes. Iodures d'aluminium-monoéthyle et -diéthyle; par MM. V. GRIGNARD et RUSSELL L. JENKINS.

(3.9.1925.)

La considération du rôle si important joué, en synthèse organique, par l'aluminium, devait conduire naturellement à se demander si les alcoyl-aluminiums ne seraient pas eux-mêmes doués d'aptitudes réactionnelles considérables. Cette hypothèse s'accorde bien avec le faible poids atomique de l'aluminium (27), conformément aux considérations de Zeltner (2).

Cependant les composés organo-aluminiques sont encore assez peu connus.

Les premières recherches datent de 1860 et sont dues à Cahours (3) qui fit réagir l'iodure alcoolique sur l'aluminium divisé, en tube scellé, à 130°, et obtint un corps auquel il assigna la formule $(C^2H^5)^3Al,AlI^3$.

Nous verrons qu'en réalité, ce savant devait avoir entre les mains un mélange équimoléculaire, $C^2H^5AlI^2 + (C^2H^5)^2AlI$, qui possède la même composition.

Les trialcoyl-aluminiums ont été obtenus d'abord par Bukton et Odling (4), puis plus récemment, à l'état d'éthérates par Krause et Arendt (5).

On pouvait penser qu'à côté de la forme normale, AlR^3, des organo-aluminiques mixtes, c'est-à-dire des halogénures d'alcoyl-

(1) COURTOIS, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1689.
(2) *J. prakt. Ch.*, 1908, t. **77**, p. 393.
(3) *Ann. Ch. et Phys.*, 1860, t. **58**, p. 20.
(4) *Lieb. Ann.*, Suppl. IV, p. 109.
(5) *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 466.

aluminium, étaient également capables d'exister. Et. en effet, dès 1903, Furstenhoff (1) avait montré que le bromure d'éthylène réagissait à chaud sur l'aluminium en donnant un dérivé qui contient encore du brome. En se servant de ce composé comme catalyseur, il put faire réagir l'iodure de méthyle sur l'aluminium. Il obtint ainsi un nouveau composé organo-aluminique qu'il ne put isoler et auquel, par analogie avec Cahours, il attribua la formule $Al(CH^3)^3.AlI^3$, et il se contenta de constater sa grande réactivité.

Spencer et Wallace (2) sans essayer d'isoler les composés organoaluminiques écrivirent la réaction de formation :

$$3RX + 2Al = R^2AlX + RAlX^2$$

admettant ainsi l'existence des deux types d'organo-aluminiques mixtes.

Enfin, plus récemment, Faillebin (3) et Thomas (4), en faisant réagir CH^2I^2 sur Al, en présence d'éther anhydre, ont obtenu un type particulier, $CH^2{=}AlI$, qu'ils n'ont pas davantage isolé.

Nous avons reconnu que l'aluminium très finement divisé réagit directement, en l'absence d'oxygène et d'humidité, et à partir de la température de 72° environ, sur l'iodure d'éthyle. Il ne se dégage qu'une faible quantité de gaz constitué par de l'éthane, accompagné d'un peu d'éthylène, et on obtient un liquide mobile qui se décompose avant 300° quand on essaie de le distiller à la pression ordinaire.

Mais la distillation dans une atmosphère inerte et sous pression réduite est parfaitement possible et un double fractionnement a permis de séparer :

1° L'*iodure d'aluminium-diéthyle*, liquide incolore, bouillant à 118-120°, sous 4 mm., et de densité $d_{27}^{4} = 1,6091$. Il s'enflamme instantanément à l'air en donnant une flamme rougeâtre et des nuages de vapeur d'iode et de fumées brunes. Il est facilement soluble dans le benzène et le chloroforme, il se dissout dans l'éther sec avec dégagement de chaleur en donnant un monoéthérate.

Il réagit sur l'eau d'une manière explosive, mais par réaction modérée, il donne quantitativement de l'éthane.

Il y a lieu de noter que l'alumine qui prend naissance dans cette réaction doit être dans un état particulier, car on obtient parfois une solution parfaitement limpide. Cette constatation avait déjà été faite par Furstenhoff (5) et aussi par Krause et Wendt (6) avec les trialcoyl-aluminiums.

2° Le *diiodure d'aluminium-éthyle* qui distille à 158-160°, sous 4 mm., et fond, dans un tube scellé rempli d'azote, à 35-37°. Il se présente en magnifiques cristaux très facilement solubles dans le benzène

(1) *Bull. Ass. belge Chim.*, 1903, t. **17**, p. 414.
(2) *Journ. chem. Soc.*, 1908, p. 1827.
(3) *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 112.
(4) *C. R.*, 1922, t. 174, p. 464.
(5) *Loc. cit.*
(6) *Loc. cit.*

et qui se combinent à l'éther avec dégagement de chaleur pour donner, comme le dérivé précédent, un monoéthérate.

Il s'enflamme à l'air presque immédiatement en donnant une flamme rougeâtre et un gros nuage de vapeur d'iode.

Il jaunit par séjour à la lumière ou en présence d'une trace d'air dans le tube scellé où on le conserve.

Il réagit violemment sur l'eau, moins cependant que le premier, et dégage encore uniquement de l'éthane.

Les poids moléculaires déterminés pour ces deux corps par cryoscopie, correspondent à des molécules doubles et ceci s'accorde bien avec tous les résultats antérieurement obtenus sur les aluminium-trialcoyles (1).

Il y avait lieu de se demander dans quel sens ces composés organoaluminiques réagiraient sur les molécules organiques. Se prêteraient-ils à l'introduction des alcoyles dans les noyaux aromatiques suivant un processus analogue à celui de la si importante réaction de Friedel et Crafts; ou bien permettraient-ils, à la façon des organomagnésiens, de fixer des alcoyles sur des groupements fonctionnels déterminés.

L'expérience a montré que, malheureusement, ils ne sont utilisables, ni dans un sens, ni dans l'autre, et qu'ils ne possèdent que des propriétés condensantes sans intérêt particulier.

En effet, le benzène constitue pour eux un solvant indifférent et ils ne réagissent pas sur le gaz carbonique.

Ils condensent l'acétone en donnant de l'oxyde de mésityle et des produits supérieurs non examinés. Avec le benzaldéhyde on n'a obtenu également que des produits de condensation élevés qui n'ont pu être identifiés.

Ils exercent sur les chlorures mercureux et mercurique une action réductrice qui libère du mercure métallique.

Partie expérimentale.

Action de l'iodure d'éthyle sur la poudre d'aluminium.

L'iodure d'éthyle a été débarrassé des traces d'alcool par agitation avec l'acide sulfurique concentré, puis lavé au carbonate de soude et à l'eau distillée, seché sur le chlorure de calcium et distillé au moment de l'emploi. La poudre d'aluminium était celle utilisée en peinture (2), préalablement séchée pendant deux heures à 140°.

Ces deux corps peuvent réagir en présence de certains solvants

(1) Roux et Louise, *C. R.*, 1888, t. **106**, p. 73, 602; t. **107**, p. 600. — *Bull.*, 1888, p. 497. — Les mesures de densité de vapeur de Buckton et Odling (*loc. cit.*) correspondent aussi, à la température d'ébullition, à une molécule Al^2R^6 qui se dédouble progressivement quand la température s'élève.

(2) Cette poudre d'aluminium contient des traces de fer, de cuivre et de silicium ainsi que quelques particules solides, insolubles dans les acides minéraux et qui proviennent, sans doute, des meules employées pour la porphyrisation du métal.

comme l'éther ou le benzène, mais la réaction s'arrête assez vite et on n'arrive pas à la rendre complète.

Dans le chloroforme, la réaction marche vivement pendant un certain temps, puis elle s'accélère subitement avec dégagement de vapeurs d'iode et d'acide halogéné.

Au contraire, la réaction va régulièrement en l'absence de tout solvant.

Dans un ballon bien sec on met 7 gr. de poudre d'aluminium (un excès); on adapte un bouchon porteur d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à brome. Par celui-ci, on envoie un courant d'azote sec pour chasser tout l'air de l'appareil, puis on introduit dans l'ampoule 50 gr. d'iodure d'éthyle. On en laisse couler 10 à 12 gr. sur l'aluminium et on chauffe au bain d'huile, à 72°, ou légèrement au-dessus. Au bout de 10 à 15 minutes une vive réaction se déclare. On l'entretient, après avoir retiré le bain d'huile, en faisant tomber goutte à goutte, le reste de l'iodure d'éthyle, de façon qu'il y ait toujours reflux dans le réfrigérant. Il peut même être nécessaire de refroidir un peu, de temps à autre. A la fin, on chauffe de nouveau et on maintient à 100-110° pendant une heure.

Si l'on adapte à l'extrémité supérieure du réfrigérant un tube abducteur, on peut recueillir une petite quantité de gaz, représentant $0^{mol}.01$ à $0^{mol},02$ par mol. d'iodure d'éthyle. Avec quelques précautions (surtout en effectuant l'opération dans le gaz carbonique), on peut isoler ce gaz à l'état sensiblement pur. L'analyse indique 12 à 15 0/0 d'éthylène (1), le reste étant de l'éthane qui provient. sans nul doute, de la présence inévitable d'un peu d'humidité.

Il ne semble donc pas se faire de butane par la réaction de Wurtz.

Le produit de la réaction est un liquide mobile dans lequel flottent facilement les fines particules de l'aluminium en excès. Cahours avait indiqué que le liquide résultant de la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'aluminium distillait à la pression ordinaire, entre 340 et 350°.

Cependant quand nous avons atteint 300°, notre produit s'est décomposé avec dégagement rapide de gaz (hydrocarbures non saturés, éthane, hydrogène), qui entraînaient une certaine quantité de liquide.

Nous avons alors essayé l'entraînement par un solvant inerte. Marvel et Jould (2) ayant reconnu que le mercure-diméthyle distille facilement avec l'éther, nous avons essayé d'entraîner l'organo-aluminique par le benzène. Mais si on distille une solution de 5 gr. de ce composé dans 30 cc. de benzène, on constate que les 15 premiers cc. distillés ne contiennent pas encore d'aluminium.

Nous n'avons pas poussé plus loin cette recherche parce que la distillation sous pression réduite nous a conduits facilement au but.

Pour réduire le nombre des transvasements, on monte, en

(1) Cet éthylène pourrait provenir d'une légère décomposition de l'organo-aluminique sous l'influence de la chaleur qui donnerait, sans doute, en même temps, autant d'éthane.

(2) *J. Am. Ch. S.*, 1922, p. 153.

série, deux ballons à distiller avec colonne de Vigreux ; le second distille lui-même dans un ballon distributeur portant la prise de vide et trois petites allonges (tubes à essai) préalablement étranglées pour en faciliter le scellement. On remplit tout l'appareil d'azote sec et on y siphonne le produit de la réaction. Il ne faut pas mettre une rentrée d'air pour faciliter la distillation car la moindre quantité d'oxygène rend le liquide laiteux. D'ailleurs la présence de la poudre d'aluminium résiduelle facilite la première partie de la distillation, et on a soin, dans le même but, d'en mettre préalablement un peu dans le second ballon.

Voici un exemple de ces rectifications : Sous 4-5 mm. de pression, on distille une fraction A, 130-146°, que l'on partage immédiatement, sans couper le vide, en trois autres : 118-120° (5^{gr},6), 120-124° (5 gr.), 124-140° (5^{gr},4), plus un petit résidu. On remplit alors le système d'azote sec, en le laissant se refroidir complètement, et on scelle les allonges à la lampe. On les remplace par trois autres et on refait le vide immédiatement : l'air introduit n'a pas le temps de diffuser, surtout si l'on a soin d'entretenir dans l'appareil le courant d'azote.

On distille alors, du premier ballon dans le second, une fraction B, 140-162°, et, comme tout à l'heure, on fractionne celle-ci : 130-157° (14^{gr},9), 157-160° (2^{gr},6) solide. Le résidu du premier ballon est un liquide empâté de poudre d'aluminium qui réagit vivement sur l'eau ; celui du second ballon est solide et identique au dernier distillat.

Dans une autre expérience, nous avons isolé 8^{gr},5 de la portion 118-120°, sous 4-5 mm., 5^{gr},5 entre 120-124°, 19^{gr},4 des portions intermédiaires et 4 gr. de produit cristallisé, 157-160°. Les portions extrêmes sont sensiblement pures.

Analyses. — Quelques précautions furent indispensables pour les analyses. Après quelques tâtonnements nous nous sommes arrêtés à la technique suivante :

On préparait d'abord une série de minces ampoules à longue tige effilée que l'on remplissait d'azote sec et tarait. On coupait la pointe du tube scellé contenant l'échantillon de fractionnement, de façon à avoir une ouverture juste suffisante pour y introduire la tige de l'ampoule à prise d'essai. Le remplissage s'effectuait comme d'ordinaire (1) par chauffage et refroidissement et l'on scellait immédiatement l'ampoule. Les prises étaient de l'ordre de 0^{gr},3 à 0^{gr},5 pour le monoiodure, et de 0^{gr},6 à 0^{gr},8 pour le diiodure.

Pour hydrolyser l'organométallique, on renverse sur la cuve à mercure un gros tube à brome, à robinet bien étanche, on le remplit complètement sans y laisser de bulles d'air et on y introduit une ampoule pesée que l'on brise au moyen d'une baguette de verre introduite par le goulot. On fait alors arriver lentement par le même chemin, grâce à un tube capillaire recourbé, de très fines gouttes d'eau. Lorsque la réaction s'est apaisée, on introduit environ 200 cc. d'eau, on bouche et on agite bien pour décomposer

(1) Bien entendu, pour le $C^2H^5AlI^2$, on opérait un peu au-dessus de son point de fusion.

les dernières traces qui pourraient être restées adhérentes aux parois. On fait ensuite passer le gaz dans un tube mesureur, puis on l'analyse suivant la technique habituelle.

La solution aqueuse est soigneusement séparée du mercure ; celui-ci est agité avec de l'eau à plusieurs reprises et les eaux de lavage, jointes aux premières. On ajoute alors la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour convertir l'alumine en sulfate, on chauffe, on filtre et on dilue à environ 500 cc. Après addition de quelques gouttes de bisulfite de sodium, on titre l'iode volumétriquement suivant les indications de Treadwell.

Pour déterminer Al, on brise une ampoule pesée sous une couche d'éther anhydre (25 à 50 cc.), puis on fait arriver l'eau, avec précaution, en très fines gouttes, jusqu'à décomposition complète. Le dosage se fait à l'état de Al^2O^3. Voici quelques résultats :

$(C^2H^5)^2AlI$. — I. Subst. 0gr,3461 ; Al^2O^3, 0gr,0836. — II. Subst. 0gr,3686 ; NO^3Ag (0,1041 N), 16cc.77. — III. Subst. 0gr,5565 ; NO^3Ag (0,1037 N), 25cc,28. — IV. Subst. 0,3686 ; gaz sec à 0° et 760 mm., 73cc,5. — V. Subst. 0gr,4686 ; gaz sec à 0° et 760 mm., 94cc.9. — Trouvé : Al 0/0, 12,80 ; I 0/0, 60,12 ; 59,82 ; C^2H^6, 73cc,5 ; 94cc,9. — Calculé pour $(C^2H^5)^2AlI$: Al 0/0, 12,78 ; I 0/0, 59,88 ; C^2H^6. 77cc.5 ; 98cc.6.

La pureté de l'éthane a été vérifiée par son indifférence vis-à-vis du brome et par combustion eudiométrique sur 2 à 3 cc.

Centraction H^2O. Trouvé : 2,40 ; 2,55. Théorie : 2,50. — Contraction CO^2. Trouvé : 1,94 ; 1,95. Théorie : 2,00.

La *densité* de l'iodure d'aluminium-diéthyle a été déterminée de la manière suivante. Le picnomètre étant rempli d'azote sec, on y introduit, après l'avoir ouverte, la tige effilée d'une ampoule et, en chauffant légèrement celle-ci, on effectue le transvasement jusqu'à ce que le liquide atteigne le col du picnomètre. On enlève alors l'ampoule, on bouche immédiatement le picnomètre et on le chauffe lentement dans un bain d'eau pourvu d'un agitateur jusqu'à ce que le niveau intérieur du liquide atteigne le trait de repère. On maintient l'équilibre pendant quelques instants, on note la température et on pèse après refroidissement à la température ambiante. Il eut été plus simple évidemment d'employer un picnomètre à col gradué, mais cet instrument nous manquait.

$C^2H^5AlI^2$. — I. Subst. 0gr,6727 ; Al^2O^3. 0gr,1141. — II. Subst. 0gr,7747 ; $AgNO^3$ (1,037 N), 47cc,69. — III. Subst. 1,0081 ; gaz sec à 0° et 760 mm., 69cc,6. — Trouvé : Al 0/0, 8,98 ; I 0/0, 81,06 ; C^2H^6, 69cc,6. — Calculé pour $C^2H^5AlI^2$: Al 0/0, 8,74 ; I 0/0, 81.91 ; C^2H^6, 72cc.5.

L'éthane a le même degré de pureté que le précédent.

Trouvé : contraction H^2O, 2,46. Contraction CO^2, 1,95.

Le diiodure d'aluminium-éthyle, lorsqu'on le laisse cristalliser lentement, donne de grandes lames parallélogrammiques incolores et des chaînes ramifiées de petits cristaux qui jaunissent peu à peu à la lumière et plus rapidement en présence d'une trace d'air.

Pour déterminer son point de fusion, un tube échantillon, scellé plein d'azote, est placé dans un bain d'eau bien agité et dont on élève lentement la température (2° en 5 min.). La masse solide

située au fond du tube fond la première, mais les cristaux bien définis, adhérents aux parois, ne commencent à fondre qu'à 35°; à 37° ils glissent en fondant complètement. Bien que ces cristaux soient plus purs que l'ensemble de l'échantillon, il est possible que le point de fusion trouvé soit un peu faible. L'analyse précédente montre, en effet, que Al est un peu fort, tandis que I est légèrement faible, ce qui indique vraisemblablement la présence d'un peu de $(C^2H^5)^2AlI$.

Poids moléculaires. — Les poids moléculaires ont été déterminés dans le benzène cryoscopique Poulenc, desséché sur P^2O^5 et fraîchement distillé sur Na. Dans le tube cryoscopique, pourvu d'un bouchon avec ajutage, on pèse d'abord l'ampoule scellée contenant l'organo-aluminique, puis le benzène surmonté d'une atmosphère d'azote sec. L'erreur de pesée résultant du remplacement de l'air par l'azote est tout à fait négligeable, tandis qu'il y aurait perte appréciable de benzène si l'on faisait cette opération après la pesée. On monte ensuite le thermomètre traversant un bouchon qui s'adapte au tube cryoscopique et qui porte, d'autre part, un agitateur à frottement doux et un ajutage relié à un réservoir d'azote sec.

On détermine alors le point de fusion du benzène pur; puis, au moyen de l'agitateur mobile, on brise l'ampoule et on détermine le nouveau point de fusion en ayant soin de faire passer un très léger courant d'azote pour éviter toute rentrée d'air.

Voici un exemple de détermination :

$(C^2H^5)^2AlI$. — Subst., 0gr,9616. Benzène, 15gr,0 Δt = 0°,739 d'où M = 426.

$C^2H^5AlI^2$. — Subst., 1gr,1619. Benzène, 18gr,9 Δt = 0°,461 d'où M = 654.

On voit que ces poids moléculaires correspondent nettement aux moléculaires doubles qui exigent respectivement 424 et 620.

Éthérates. — 1° Une ampoule d'iodure de diéthyl-aluminium est brisée dans un excès d'éther et sous une atmosphère inerte. S'il n'y a pas trop d'éther, le dégagement de chaleur produit est suffisant pour provoquer l'ébullition. On a évaporé progressivement l'excès d'éther et chauffé pendant 5 heures, à 35-40° sous 16 mm.

Il est resté un liquide incolore de propriétés nettement différentes de celles du corps primitif. Ce nouveau composé ne réagit pas d'une manière apparente sur l'air sec, mais dans l'atmosphère du laboratoire, il mousse fortement en formant une croûte solide blanche. Il réagit énergiquement sur l'eau avec dégagement gazeux et production d'un solide blanc, qui est soluble dans un excès d'eau (forme particulière de l'hydrate aluminique). Il brûle avec une flamme jaune en donnant un peu de fumée blanche et pas de vapeur d'iode. Soluble dans le benzène et dans l'éther, il réagit énergiquement sur l'alcool avec production de gaz.

L'analyse conduite comme précédemment, a donné :

Trouvé : Al 0/0, 10,31 ; I 0/0, 47,63. — Calculé pour : $(C^2H^5)^2AlI + 3/4\ C^4H^{10}O$: Al 0/0, 10,13 ; I 0/0, 47,48.

La quantité d'éther supposée présente pourrait être réduite encore un peu pour serrer de plus près les résultats analytiques

Mais cela importe peu ; il est vraisemblable qu'il s'est fait le monoéthérate, mais que celui-ci, trop longtemps chauffé, a perdu une partie de son éther. La détermination du poids moléculaire confirme cette manière de voir (1). Dans le benzène, en effet, on a trouvé M = 294 et 300,9, alors que la molécule $4[(C^2H^5)^2AlI, 3C^4H^{10}O]$ pèserait 1070. Mais si le monoéthérate a perdu de l'éther, nous sommes en présence d'un mélange de ce monoéthérate et d'iodure de diéthylaluminium qui est lui-même, comme nous l'avons vu, à l'état de molécule double. La formule ci-dessus représente donc, en réalité, un mélange de $[(C^2H^5)^2AlI^2] + 6[(C^2H^5)^2AlI\ C^4H^{10}O]$ dont le poids moléculaire apparent sera $\frac{424 + 6 \times 286}{7} = 305,7$, nombre qui s'accorde très convenablement avec les résultats cryoscopiques.

2° L'éthérate du diiodure d'aluminium-éthyle a été préparé comme le précédent, avec un produit redistillé. On a chassé l'excès d'éther à 35-40°, sous 20 mm., pendant 2 heures seulement.

Quand on commence l'évaporation de l'éther, à la température ambiante, par abaissement de la pression, le refroidissement suffit à provoquer la formation d'un précipité blanc cristallin qui est sans doute le monoéthérate et qui fond ensuite quand la température se relève. Cependant nous n'avons pas réussi par la suite, à faire cristalliser le monoéthérate par refroidissement dans un mélange de glace et de sel marin.

Le produit obtenu est donc liquide et, comme précédemment, ses propriétés diffèrent sensiblement de celles du composé initial. L'air sec paraît être à peu près sans action, mais l'air humide, l'eau, l'alcool, réagissent à peu près comme sur l'éthérate précédent. Quand on l'enflamme, il brûle avec une flamme jaune, ne donne qu'une trace de fumée blanche et pas de vapeurs d'iode.

On a trouvé :

Trouvé : Al 0/0, 7,15 ; I 0/0, 66,0 ; 66,5 ; PM, 397. — Calculé pour $C^2H^5AlI^2, C^4H^{10}O$: Al 0/0, 7,06 ; I 0/0, 66,15 ; P.M. 384.

Nous avons donc bien ici le monoéthérate sensiblement pur.

Distillation des organo-aluminiques sous la pression ordinaire. — Quand on essaie de distiller sous la pression ordinaire le produit de la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'aluminium, un dégagement gazeux commence vers 285° et entraîne un peu de liquide. Vers 300°, la décomposition est rapide et fournit de grandes quantités de gaz partiellement éthylénique. Au début, on trouve environ 30 0/0 de gaz absorbable par le brome, vraisemblablement de l'éthylène, et 70 0/0 de gaz saturé qui est de l'éthane (analyse eudiométrique).

La décomposition continuant, la proportion d'éthylène augmente (elle a atteint dans une expérience 37 0/0), puis elle décroît et peut devenir très faible vers la fin (25 0/0 dans une expérience, 7 0/0 dans une autre).

Le gaz saturé dégagé dans la dernière phase de la décomposition

(1) Kraus et Wendt (*loc. cit.*) ont cependant décrit un éthérate stable $4[(C^2H^5)^3Al], 3C^4H^{10}O$. Mais $AlCl^3$ (Walker et Spencer, *J. Ch. Soc.*, 1905, t. 85, p. 1106) et AlI^3 (Domanicki, *J. ch. S.*, 1915, t. 108, p. 369) donnent simplement des monoéthérates.

diffère nettement d'ailleurs de celui du début. On a trouvé : contraction H^2O, 1,69; CO^2, 0,67. Ceci ne peut s'expliquer que par la présence d'une forte quantité d'hydrogène; ici, 2 vol. d'il pour 1 vol. d'éthane (contraction H^2O, 1,83; CO^2, 0,66).

Distillation pyrogénée des éthérates. — On a préparé un mélange d'éthérates en partant de 8gr,2 de la portion intermédiaire du fractionnement de nos organo-aluminiques. Après avoir chassé l'éther en excès, sur un bain-marie bouillant, on a chauffé le résidu à feu nu. Il a distillé d'abord un peu d'éther, puis à peu près 4 gr. d'iodure d'éthyle (Eb. = 70-72° ; $n_D^{17,5}$ = 1,5144). Au-dessus, on recueille entre 90-110°, environ 0gr,5 d'un liquide clair qui brûle, quand on l'enflamme, avec une fumée blanche, réagit énergiquement sur l'eau et contient de l'iode. Le résidu de la distillation est un corps solide de coloration plus ou moins grise ou brune.

Ce mélange d'éthérates ne se comporte donc pas à la distillation comme le mélange initial de Cahours. L'éther semble donc être assez fortement attaché pour participer à la décomposition pyrogénée. La stabilité est cependant plus faible que dans le cas des éthérates d'aluminium-trialcoyle qui se laissent distiller à la pression ordinaire (Krause et Arendt).

Action des organoaluminiques sur les chlorures mercureux et mercurique. — Le diiodure d'éthyl-aluminium (contenant un peu de mono-iodure de diéthyl-Al) réagit directement sur $HgCl^2$ anhydre, dans une atmosphère d'azote, en donnant un précipité contenant des particules de couleur rouge-vif (HgI^2?) (1). En agitant, à la température ambiante, ce précipité devient jaune verdâtre (Hg^2I^2?) Si l'on chauffe jusqu'à 140-150°, il noircit brusquement et on voit apparaître au fond du tube une goutte de mercure métallique. Si l'on chauffe de nouveau à 150°, il se produit un nouveau noircissement et le globule de mercure augmente. L'iodure de diéthyl-aluminium réagit d'une façon analogue sur Hg^2Cl^2. Le précipité est d'abord vert jaunâtre, puis il noircit avec dépôt de Hg métallique. La chaleur de la réaction suffit, sans chauffage extérieur, pour réaliser cette réduction. Ainsi, de 10 gr. de Hg^2Cl^2, on a pu recueillir 5gr,4 de Hg métallique.

Action du bromure d'éthyle sur la poudre d'aluminium. — Nous avons essayé d'obtenir les dérivés bromés correspondant à nos iodures organo-aluminiques.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et rempli d'azote on a mis 5 gr. de poudre d'aluminium et environ 1 gr. d'iodure d'éthyle. On a fait partir la réaction par chauffage, comme précédemment, puis on a introduit 20 gr. de bromure d'ethyle. La réaction continue lentement, sans chauffage extérieur; cependant il est préférable de chauffer, au bain d'huile, jusqu'à cessation du reflux.

On a alors distillé, comme plus haut, mais la différence entre les points d'ébullition n'est plus suffisante pour permettre la séparation. Presque tout distille entre 120-125°, sous 15-16 mm., et, à la seconde rectification, entre 118-124°,5.

(1) Cette réaction rappelle celle observée récemment par A. Job et Reich : $2C^2H^5ZnI + Cu^2Cl^2 = 2C^2H^5ZnCl + Cu^2I^2$ (*C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1358)

Ce produit est un liquide incolore, mobile, qui s'enflamme immédiatement à l'air et brûle avec une flamme rougeâtre en dégageant des fumées blanches.

Pour l'analyse, on a essayé de le fractionner en deux portions : 118-120°, sous 15-16 mm. (A) et 121°,5-124°,5, sous 15-16 mm. (B). On a trouvé :

	A	B	Pour $(C^2H^5)^2AlBr$	$C^2H^5AlBr^2$
Al 0/0......	15.20	14.41	16.41	12.54
Br 0/0......	58.88	63.75	48.45	74.04

Nous avons donc affaire dans les deux cas à des mélanges des produits attendus. Mais, en outre, le calcul montre que, dans les deux fractions, Al est en excès par rapport au Br. Ceci permet de soupçonner en même temps la présence de $Al(C^2H^5)^3$.

Institut chimique de Lyon.
Laboratoire de Chimie générale.

N° 123. — Sur l'action des halogènes sur l'acroléine en solution aqueuse diluée, et sur quelques acides propioniques trihalogénés; par A. BERLANDE.

(4.9.1925).

L'aldéhyde et l'acide α.α.β-tribromopropioniques ont fait l'objet de divers travaux (Niemelowicz, Piloty et Stock). Les autres aldéhydes et acides propioniques α.α.β-trihalogénés paraissent être beaucoup moins connus. Ayant dû utiliser récemment comme matières premières certains de ces acides ou leurs éthers éthyliques nous avons été conduits à chercher à réaliser leur préparation à l'état de pureté dans de bonnes conditions de rapidité et de rendement.

L'aldéhyde α.α.β-tribromopropionique fut obtenue par Niemelowicz (1) dans l'action vers 125° de l'acide bromhydrique en solution aqueuse concentrée sur la glycérine en présence d'un grand excès d'acide sulfurique. Par oxydation nitrique cette aldéhyde donnait, au même auteur, l'acide correspondant. Cette aldéhyde fut ensuite préparée, par Piloty et Stock (2), par fixation de brome sur l'acroléine α-monobromée, celle-ci étant fournie par l'action, à chaud, d'une solution aqueuse d'acétate de soude sur le dibromure d'acroléine.

Les aldéhydes propioniques α.α.β-trihalogénées sont obtenues avec un rendement presque théorique par l'action des halogènes sur l'acroléine α-monohalogénée dissoute dans un solvant inerte. Leur oxydation par l'acide nitrique, bien que pénible, s'effectue avec un bon rendement en suivant une technique voisine de celle utilisée par Moureu et Chaux (3) dans l'oxydation de l'aldéhyde β-chloropropionique.

(1) *Mon. für chemie*, t. **11**, p. 87.
(2) *D. ch. G.*, t. **31**, p. 1385.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1924, p. 1360.

En définitive, la préparation des acides propioniques α.α.β-trihalogénés sera réalisée dans des conditions satisfaisantes si celle de l'acroléine α-monohalogénée, point de départ, peut être effectuée aisément et avec un bon rendement. Nous avons donc cherché à simplifier et améliorer le passage de l'acroléine à son dérivé halogéné effectué déjà, par Piloty et Stock, pour l'acroléine α-monobromée, par Moureu et Boismenu (1) pour l'acroléine α-monochlorée. Nous avons en outre cherché à isoler l'acroléine α-monoiodée.

Quand on traite l'acroléine non diluée par le chlore ou le brome on provoque la formation d'un peu d'acide chlorhydrique ou d'acide bromhydrique et l'on obtient un produit presque solide. Avec l'acroléine diluée dans un solvant inerte (CS^2, CCl^4...) refroidi vers 0° on forme le dichlorure ou le dibromure d'acroléine. Mais si l'on fait agir l'halogène sur l'acroléine en solution aqueuse suffisamment diluée une réaction très différente a lieu; on perçoit aisément, en effet, l'odeur piquante, lacrymogène assez caractéristique d'une acroléine monohalogénée qu'il est facile d'isoler. Nous allons préciser la technique opératoire dans le cas où l'on fait agir du brome.

On verse 5,6 gr. (1/10 mol.) d'acroléine pure dans 600 cc. d'une solution aqueuse de brome à 2,67 0/0 (1/10 mol.). La décoloration est presque immédiate. Le mélange obtenu est soumis à la distillation, c'est-à-dire à un entraînement à la vapeur d'eau, jusqu'à ce que l'on ait recueilli environ 1/3 du liquide. Le distillat est formé de 2 couches : la couche supérieure est de l'eau saturée d'acroléine monobromée; soumise à une nouvelle distillation elle fournit la majeure partie de l'acroléine monobromée dissoute. La couche inférieure, assez mobile, claire et à peu près incolore aussitôt après distillation, se trouble et blanchit quand on l'abandonne quelque temps avant de la déshydrater. C'est de l'acroléine monobromée plus ou moins humide. Le produit fourni par les 2 distillations successives — 10 gr. environ — est mis en contact pendant un jour avec du chlorure de calcium fondu; on filtre et soumet à la distillation dans le vide. On recueille, passant entre 49° et 50° sous 30 millimètres, 7 gr. environ d'un liquide incolore fortement lacrymogène, irritant violemment les muqueuses.

$d_{25} = 1,67$ aussitôt après distillation; $n_D^{25} = 1,501$; R. M. = 23,7 (calc. pour $CH^2CBrCHO$ 23,35).

Un dosage de brome a donné le résultat suivant : Br 0/0, 58,8 (calc. pour $CH^2CBrCHO$, 59,26).

Ce produit est bien identique à l'acroléine α-monobromée obtenue par Piloty et Stock.

Le rendement en acroléine monobromée brute atteint 80 0/0; en produit pur passant entre 49 et 50° sous 30 mm., il dépasse 50 0/0. Il serait notablement accru par une nouvelle rectification des produits de tête et par la redistillation avec de l'acide sulfurique étendu du résidu, constitué surtout par de l'acroléine monobromée, accompagnée d'une proportion plus ou moins forte d'un polymère.

(1) *Ann. de chimie*, 1921, p. 259.

On passe ainsi de l'acroléine à son dérivé monobromé par une opération simple, rapide et fournissant un rendement supérieur d'au moins 1/4 à celui obtenu par Piloty et Stock. Ces auteurs indiquent, en effet, un rendement de 50 0/0 à partir du dibromure d'acroléine pur, mais dans la préparation de celui-ci, à partir de l'acroléine, le rendement ne paraît pas devoir dépasser 75 à 80 0/0.

Dans des conditions analogues qui seront précisées plus loin, nous avons obtenu l'acroléine monochlorée et l'acroléine monoiodée. Nous admettons que ce sont des dérivés substitués en α comme l'acroléine α-monobromée de Piloty et Stock. Ces auteurs basent la constitution qu'ils attribuent à ce composé sur le fait que l'acide α.β-dibromopropionique en perdant les éléments de l'acide bromhydrique donne l'acide α-bromacrylique. Par analogie ils admettent que l'élimination d'acide bromhydrique se fait de la même manière dans le cas du dibromure d'acroléine.

La formation d'acroléine monohalogénée, dans les conditions indiquées plus haut, peut-elle s'expliquer au moyen de l'hypothèse de Biilmann et Lund? D'après ces auteurs, la réaction principale d'une solution aqueuse de brome sur une espèce chimique éthylénique serait une fixation d'acide hypobromeux, celui-ci étant formé d'après l'équation réversible :

$$Br^2 + H^2O \rightleftarrows BrOH + HBr$$

Il se produirait avec l'acroléine le composé $CH^2OHCHBrCHO$, qui perdrait ensuite les éléments de l'eau en donnant l'acroléine α-monobromée : $CH^2OHCHBrCHO \rightarrow H^2O + CH^2{=}CBrCHO$.

Une explication semblable devrait également s'appliquer à la formation, dans des conditions identiques, de l'acroléine monochlorée et de l'acroléine monoiodée, Or, cette théorie ne peut être retenue. Ou peut remarquer, tout d'abord, que la fixation sur une double liaison éthylénique d'une molécule d'acide hypochloreux ou d'acide hypobromeux n'est pas, en général, instantanée, tandis que la réaction effectuée ici est immédiate. En outre, le produit d'addition qui prend ici naissance ne fournit par distillation, dans les conditions précisées plus haut, que des traces d'acroléine monohalogénée. Ce résultat a été établi de la façon suivante dans le cas de l'acide hypochloreux : cet acide est préparé par le procédé de Baeyer, Lauch, Bamberger (action de l'acide borique sur une solution d'hypochlorite de calcium).

200 gr. de chlorure de chaux sont épuisés à l'eau froide de façon à obtenir un litre de solution. Celle-ci renferme 30 gr. de chlore actif soit environ 3/7 de molécule d'acide hypochloreux. On ajoute 40 gr. d'acide borique et après 6 heures de contact on verse 24 gr. (3/7 mol.) d'acroléine. On agite; le mélange s'échauffe. On le maintient 24 heures dans un endroit frais et obscur et l'on distille après avoir acidulé au moyen d'acide chlorhydrique. Le liquide recueilli renferme seulement des traces d'acroléine monochlorée.

Nous avons de même tenté, sans plus de résultat, la préparation de l'acroléine monoiodée par fixation sur l'acroléine des éléments de l'acide hypoiodeux et distillation du produit obtenu en vue

d'éliminer une molécule d'eau du composé formé. La fixation d'acide hypoiodeux était réalisée par la méthode de Bougault (action de l'iode en présence d'oxyde jaune de mercure sur l'acroléine en solution dans l'éther saturé d'eau). 17 cc. (1/4 mol.) d'acroléine sont mis en solution dans 200 cc. d'éther humide, on ajonte 30 gr. d'oxyde mercurique jaune, puis, par petite portions, 64 gr. (1/4 mol.) d'iode. On agite vigoureusement après chaque addition et l'on attend que le liquide soit décoloré avant de verser une nouvelle quantité d'iode. La solution obtenue est séchée et l'éther récupéré. Le résidu, soumis à la distillation sous pression réduite, se décompose sans fournir de quantité appréciable d'acroléine monoiodée.

La réaction d'un halogène, du brome par exemple, sur l'acroléine en solution aqueuse diluée ne consiste donc pas en la fixation d'une molécule d'acide hypobromeux, suivie de la perte d'une molécule d'eau. Y a-t-il fixation de brome sur la double liaison éthylénique et formation de dibromure d'acroléine puis perte d'acide bromhydrique par ce dernier suivant les 2 réactions réversibles :

(1) $$CH^2{=}CHCHO + Br^2 \rightleftarrows CH^2BrCHBrCHO$$

(2) $$CH^2BrCHBrCHO \rightleftarrows HBr + CH^2{=}CBrCHO$$

A priori, cette hypothèse soulève une difficulté sérieuse. Le dibromure d'acroléine, mis en présence d'eau à la température ordinaire, ne libère pas sensiblement d'acide bromhydrique et ne fournit pas d'acroléine monobromée. Or, dans la réaction envisagée, on perçoit à froid l'odeur lacrymogène de ce dernier composé. En outre, aussitôt après décoloration, alors que la teneur en brome libre du mélange est nulle, il est possible de déceler à froid, au moyen d'une solution aqueuse de nitrate d'argent, une quantité de brome — à l'état d'acide bromhydrique sans doute — sensiblement moitié de la quantité initiale. On a trouvé par exemple :

Solution aqueuse de Br avant addition d'acroléine :

Br dans 100 cc. 2gr,760

Solution aussitôt après décoloration :

Br décelé à froid par NO^3Ag dans 100 cc. 1gr,312

Dans l'hypothèse émise, ce résultat exigerait que la transformation du dibromure d'acroléine en acroléine monobromée soit, dès la température ordinaire, à peu près totale.

Cette difficulté est plus apparente que réelle. La réaction directe (2) est en effet favorisée par la présence d'un excès d'eau à cause de la grande solubilité de l'acide chlorhydrique qui prend naissance et du grand dégagement de chaleur que produit cette dissolution. La vitesse de cette réaction, très faible à la température ordinaire, lorsqu'une masse donnée de dibromure d'acroléine est en contact avec l'eau dans laquelle ce dibromure est très peu soluble, doit se trouver considérablement accrue lorsqu'il s'agit

des molécules de dibromure formées en solution aqueuse diluée au cours de la réaction directe (1). Chacune de ces molécules est entourée d'un grand nombre de molécules d'eau et pour une même masse de dibromure la surface de contact avec l'eau est, dans le second cas, énormément plus grande. Par contre, la vitesse de la réaction inverse (2) est réduite du fait de la grande dilution.

Dans 100 cc. de la solution examinée plus haut 1,312 × 2 gr. de brome se trouveraient, aussitôt après décoloration, à l'état d'acide bromhydrique ou d'acroléine monobromée. La différence (2,760 — 1,312 × 12) gr. ou 0,136, c'est-à-dire moins du 1/20 du brome utilisé, serait dissimulée au nitrate d'argent à l'état de dibromure d'acroléine libre. Ce fait s'explique en admettant que, en moyenne, la vitssse de la réaction directe (1) est plus grande que celle de la réaction directe (2).

En définitive, le mode de formation d'acroléine monohalogénée utilisé ici semble se ramener au procédé de Piloty et Stock dans lequel les deux opérations successives — halogénation de l'acroléine, — enlèvement des éléments de l'acide halogéué à l'aldéhyde α.β-dihalogénopropionique formée — s'effectueraient instantanément, et sans que cette aldéhyde ait été isolée au préalable.

En vue d'améliorer le rendement il était intéressant d'examiner la teneur en brome immédiatement décelable à froid au nitrate d'argent, soit dans le mélange initial eau de Br + acroléine, abandonné à lui-même pendant un temps plus ou moins long, soit dans le distillat ou le résidu de distillation. Nous avons trouvé, avec une eau de brome renfermant 27gr,6 de brome par litre, soit 1/10 de mol. dans 580 cc., à laquelle on a ajouté 5gr,6 (1/10 mol.) d'acroléine pour 580 cc. :

1° 100 cc. du mélange initial :	décelable à NO^3Ag Poids de Br
	gr
a) Aussitôt après décoloration	1,312
b) Après 24 heures à 20-25°	1,360
c) Après 48 heures à 20-25°	1,392
d) Après 6 jours à 20-25°	1,448

2° 100 cc. du mélange aussitôt après décoloration sont soumis à la distillation; on recueille :

	gr
a) 33 cc. renfermant	0,154 de brome
b) Le résidu 67 cc. renfermant....	1,390 —
Soit au total.............	1,544 de brome

La teneur en brome immédiatement décelable au nitrate d'argent a donc augmenté avec le temps et aussi au cours de la distillation. Ce fait résulte, pour une faible partie, de la perte graduelle des éléments de l'acide bromhydrique par le dibromure d'acroléine formé au cours de la réaction (1), suivant l'équation directe (2).

$$CH^2BrCHBrCHO \rightarrow HBr + CH^2{=}CBrCHO$$

Mais surtout de la décomposition de l'acroléine α-monobromée en présence de l'eau, décomposition qui s'effectue lentement dès la

température ordinaire et beaucoup plus rapidement à chaud. Cette décomposition entraîne un abaissement du rendement d'autant plus marqué que l'ébullition est maintenue plus longtemps et la distillation effectuée plus tardivement.

Acroléine α-monobromée.

Ce liquide, soluble dans l'alcool, l'éther, le tétrachlorure de carbone, est incolore et mobile lorsqu'il a été distillé fraîchement. Il brunit peu à peu et devient de plus en plus visqueux en même temps que sa densité augmente. De 1,67 aussitôt après distillation elle passe à 1,90 après quinze jours à la température de 25°.

Si l'on verse goutte à goutte dans une solution éthérée d'acroléine α-monobromée (1 mol.) soigneusement refroidie, une molécule de brome ce dernier disparaît entièrement. Un excès de brome reste inutilisé. Après avoir chassé l'excès d'éther on distille sous pression réduite et recueille à 104-105° sous 30 mm., un liquide incolore ou légèrement teinté de jaune dont les constantes sont celles données par Piloty et Stock pour l'aldéhyde α.α.β-tribromopropionique, CH^2BrCBr^2CHO.

Acide α.α.β-tribromopropionique.

Dans un ballon refroidi par un courant d'eau et renfermant 100 gr. d'acide nitrique fumant on verse peu à peu en agitant constamment 29gr,5 (1/10 mol.) d'aldéhyde α.α.β-tribromopropionique. Il se produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. La réaction deviendrait extrêmement violente si l'on ne prenait soin de refroidir énergiquement, ou si l'on opérait avec des masses de matière beaucoup plus grandes. Lorsque le dégagement se ralentit on chauffe au B.-M. pendant 2 heures. Le mélange obtenu est distillé sous pression réduite pour éliminer l'acide nitrique inutilisé et l'aldéhyde non altérée. On purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone. On obtient 21 gr. de gros prismes non déliquescents, facilement solubles dans l'eau, fondant à 94° (Niemelowicz donne 93°). Le rendement est environ 70 0/0.

La distillation de cet acide dans un vide de 20 mm. ne s'effectue pas sans un commencement de décomposition.

Dosage du brome. — 0gr,2540 de substance donnent 0gr,4573 d'AgBr. Br 0/0, 76,6 (calc. pour $CH^2BrCBr^2CO^2H$: 77,1.

Titrage alcalimétrique. — 0gr,3390 d'acide nécessitent pour leur neutralisation vis-à-vis de la phtaléine du phénol 10cc,82 de NaOH $n/10$, masse moléculaire trouvée, 312. (Calc. 311).

Niemelowicz a préparé quelques sels de cet acide, en particulier un sel de calcium cristallisant en fines aiguilles soyeuses très solubles dans l'eau.

Ether éthylique. — $CH^2BrCBr^2CO^2C^2H^5$. A 31gr,1 (1/10 mol.) d'acide α.α.β-tribromopropionique on ajoute 30 cc. d'alcool absolu, et après dissolution on verse goutte à goutte 1 cc. d'acide sulfurique concentré. Le mélange est maintenu une heure à l'ébullition au bain-marie. Après refroidissement, on traite par une solution

étendue de carbonate de soude, on décante et reprend par l'éther. On sèche sur du sulfate de sodium, chasse l'éther et soumet à la distillation sous pression réduite. Il passe vers 120-122° sous 30 millimètres quelques gouttes d'éther dibromacrylique, puis à 140-142°, 19 gr. d'éther α.α.β-tribromopropionique. Le rendement est voisin de 60 0/0.

C'est un liquide peu mobile, légèrement teinté de jaune, d'une odeur aromatique :

$d_{23} = 2,084$; $n_D^{23} = 1,532$; R. M. = 50,5 (calc. pour $CH^2BrCBr^2CO^2C^2H^5$ 50,12).

Un dosage de brome a donné le résultat suivant : Br 0/0, 70,2 (calc. 70,80).

Acide α-bromo-α.β-dichloropropionique.

Dans un flacon soigneusement refroidi, contenant 13gr,5 (1/10 mol.) d'acroléine α-monobromée et 20 gr. de tétrachlorure de carbone on dirige un courant lent de chlore sec. La masse est agitée de temps en temps et le courant gazeux maintenu jusqu'à ce que l'augmentetion de poids atteigne 7gr,1. Le mélange obtenu est fluide et légèrement teinté en jaune vert. On le distille sous pression réduite. Le solvant s'élimine tout d'abord, puis l'on recueille à 81° sous 45 mm. un liquide incolore mobile, peu soluble dans l'eau froide, donnant à l'air humide des fumées blanches d'hydrate. Le rendement est de 75 0/0.

$d_{23} = 1,83$; $n_D^{23} = 1,514$; R. M. = 33,7 (calc. pour $CH^2ClCClBrCH^2$ 33,56).

Dosage d'halogène. — Il a été effectué par une méthode indirecte : l'halogène de la substance est transformé en sel de calcium, on précipite au moyen d'un volume connu de solution titrée de NO^3Ag et l'on pèse le précipité recueilli après l'avoir séché.

0gr,2721 de subtance nécessitent 39cc,2 de NO^3Ag *n*/10 le précipité pèse 0gr,6213. Cl 0/0, 34,8 ; Br, 37,1. Calc. pour $CH^2ClCClBrCHO$: Cl 0/0, 34,4 ; Br 0/0, 38,8.

L'oxydation de cette aldéhyde est effectuée comme celle de l'aldéhyde α.α.β-tribromopropionique. Après cristallisation dans le sulfure de carbone l'acide obtenu se présente soit en minces lamelles rhomboïdales, soit en prismes longs et fins, déliquescents, très solubles dans l'eau, fondant à 61-62° C'est l'acide α.β-dichloro-α-bromopropionique.

Un *titrage alcalimétrique* a donné le résultat suivant : Substance, 0gr,2640 ; volume de NaOH *n*/10 nécessaire pour neutraliser en présence de phtaléine : 11cc,95, Masse moléculaire trouvée 222. Calc. pour $CH^2ClCClBrCO^2H$, 221.

En chauffant en tube scellé à 110-120° l'acide α.β-dichloropropionique avec de l'acide bromhydrique fumant, Mabery et Smits (1) ont obtenu un acide assez soluble dans l'eau chaude, fondant à 75-76°. Ce serait l'acide isomère du précédent : $CHClBrCHClCO^2H$.

Ether éthylique. — L'éthérification de l'acide α-bromo-α.β-dichlo-

(1) *D. ch. G.*, t. **22**, p. 2659.

ropropionique est effectuée comme celle de l'acide tribromopropionique. Elle fournit un liquide incolore, d'odeur aromatique faiblement piquante.

Eb$_{15}$ = 132-133°; d_{25} = 1,161 ; n_D^{25} = 1,482; R. M. = 44,2. (Calc. pour $CH^2ClCClBrCO^2C^2H^5$, 41,32.)

Acroléine α-monochlorée.

Dans 15 cc. d'eau on verse 18^{gr},7 d'acroléine (1/3 mol.) et l'on fait passer un courant lent de chlore. La masse est agitée fréquemment. On continue le passage du chlore jusqu'à ce qu'après agitation le liquide conserve une teinte jaune vert persistante. On distille aussitôt et recueille le 1/3 du volume initial. On décante la couche inférieure et distille à nouveau le liquide surnageant. On obtient 25 gr. environ d'un liquide limpide, incolore ou légèrement blanchâtre, qui irrite violemment les muqueuses. Après dessiccation sur du chlorure de calcium fondu on distille dans le vide. Il passe à 39-40 sous 30 millimètres 16 gr. d'un produit dont les constantes sont celles données par Moureu et Boismenu pour l'acroleine α-monochlorée d_{20} = 1,199; n_D^{20} = 1,463. Le rendement est voisin de 50 0/0.

Acide α.α.β-trichloropropionique.

De même que l'acroléine monobromée et dans les mêmes conditions, l'acroléine monochlorée fixe une molécule de chlore par molécule. On prépare ainsi l'aldéhyde α.α.β-trichloropropionique CH^2ClCCl^2CHO. Par distillation sous pression réduite on élimine le tétrachlorure de carbone employé comme solvant et l'on recueille à 63° sous 12-15 mm. un liquide incolore, très mobile, fumant à l'air humide.

d_{25} = 1,470; n_D^{25} = 1,473; R. M. = 30,4. (Calc. pour CH^2ClCCl^2CHO, 30,66.)

Un dosage de chlore a donné le résultat suivant : Cl 0/0, 59,7 (calc. pour CH^2ClCCl^2CHO : 60,00).

L'oxydation nitrique effectuée comme pour l'aldéhyde tribromopropionique fournit, après que l'acide nitrique a été éliminé par distillation, une masse cristalline que l'on fait recristalliser dans le sulfure de carbone. On obtient de longs prismes déliquescents, très solubles dans l'eau, l'alcool, le benzène, fondant à 50-25°. C'est l'acide α.α.β-trichloropropionique.

Une analyse de chlore a donné : Cl 0/0, 54,6; calc. pour $CH^2ClCCl^2CO^2H$, 55,04.

Titrage alcalimétrique. — 0^{gr},5280 de substance sont neutralisés en présence de phtaléine du phénol par 29^{cc},90 de NaOHn/10, masse moléculaire trouvée, 176,6 (calc. 177,5).

Ether ethylique. — L'éthérification de cet acide effectuée comme celle des 2 isomères précédents donne un liquide incolore, d'odeur faible assez agréable, bouillant à 121° sous 55 mm.; d_{25} = 1,36, n_D = 1,458; R. M. 41,2 (calculé pour $CH^2ClCCl^2CO^2C^2H^5$, 41,42). Une analyse de chlore a donné le résultat suivant : Cl 0/0, 51,4 (calc. 51,82).

Acide α-chloro-α.β-dibromopropionique.

L'acroléine α-monochlorée fixe le brome dans les conditions précisées au sujet de l'acroléine α-monobromée. Après élimination du solvant par distillation sous pression réduite on recueille à 105° sous 55 mm. un liquide incolore, mobile donnant à l'air humide des fumées blanches d'hydrate; c'est l'aldéhyde α-chloro-α.β-dibromopropionique $CH^2BrCClBrCHO$.
$d_{20} = 2,17$; $n_D^{20} = 1,548$; R. M. = 36,6 (calc. 36,46).
Dosage d'halogène. — Substance, 0gr,2734, NO^3Ag $n/10$, 32cc,50, AgCl + AgBr = 0,5613. Trouvé Cl 0/0, 14,4; Br 0/0, 61,8. — Calculé pour $CH^2BrCClBrCHO$, Cl : 14,17; Br : 63,7.
L'oxydation nitrique de cette aldéhyde donne un produit qui, après cristallisation dans CS^2, se présente en prismes blancs longs et fins, très solubles dans l'eau, le benzène, déliquescents, fondant à 73°.
Titrage alcalimétrique. — 0gr,3811 de substance nécessitent pour être neutralisés 14cc,3 de NaOH $n/10$. Masse moléculaire trouvée 266 (calc pour $CH^2BrCClBrCO^2H$ 266,5).
Le sel de calcium de cet acide s'obtient aisément en neutralisant une solution aqueuse de l'acide au moyen de carbonate de calcium. Après filtration, le liquide est abandonné à l'évaporation spontanée. On obtient de fines aiguilles soyeuses groupées en aigrettes renfermant 2 mol. d'une cristallisation qui s'éliminent à 110°.

Analyse. — Substance, 0gr,3106; après dessiccation à 110° 0gr,2921 Ca; à l'état de SO^4Ca, 0gr,0690. — Ca 0/0, trouvé 6,95. — Calc. pour $(CH^2BrCClBrCO^2)^2Ca$, 7,00; H^2O 0/0, 6,34. — Calc. pour $(CH^2BrCClBrCO^2)_2$ Ca2H^2O, 6,30.

Ether éthylique. — On le prépare comme l'éther tribromopropionique. C'est un liquide faiblement teinté de jaune, d'odeur légèrement piquante, bouillant à 142-143° sous 45 mm.
$d_{25} = 1,84$; $n_D^{25} = 1,504$; R. M. 47,4 (calc. pour $CH^2BrCClBrCO^2C^2H^5$, 47,22).
La couleur jaune et l'odeur piquante de ce composé sont dues sans doute à la présence d'une petite quantité d'éther acrylique dihalogéné que la distillation n'a pas permis d'éliminer.
Dosage d'halogène. — Substance, 0gr,2527, NO^3Ag $n/10$, 25cc,6, AgCl + AgBr = 0gr,4415. Trouvé Cl 0/0, 12,5; Br, 53,8. Calculé pour $CH^2BrCClBrCO^2C^2H^5$, Cl, 12,05; Br, 54,3

Acroléine α-monoiodée.

On dissout 50gr,8 (1/5 mol.) d'iode dans une solution concentrée d'iodure de potassium et l'on complète à 1l,5. On ajoute 11gr,2 (1/5 mol.) d'acroléine. Le mélange au bout de quelques heures ne présente plus qu'uue faible teinte brune. On distille après 24 heures et recueille 1/3 du volume initial. La couche inférieure du distillat (15 gr. environ) est rouge brun, assez mobile, volatile. d'une odeur très piquante; très rapidement altérable à la lumière dès la température ordinaire. Si on l'abandonne à elle-même elle se transforme

rapidement en une masse inodore très visqueuse. Lavée avec une solution d'iodure de potassium, puis avec une solution d'hyposulfite de soude elle est ensuite séchée sur $CaCl^2$. On distille sous pression réduite. On recueille passant à 37° sous 8-9 mm, 2 à 3 gr seulement d'un liquide mobile, lacrymogène, légèrement rouge brun aussitôt après distillation. En moins d'une heure il s'est transformé en une masse visqueuse brun foncé qui s'épaissit de plus en plus, et dont l'odeur piquante disparaît peu à peu. Au bout de 24 heures la masse est presque solide et à peu près inodore. La densité mesurée aussitôt que possible est 1,82 à 23°. La coloration du produit, sa transparence insuffisante n'ont pas permis de déterminer son indice de réfraction.

Analyse. — Substance, 0gr,4190; CO^2, 0,3229; H^2O, 0,0801; substance, 0gr,270; AgI, 0,1897. — Trouvé 0/0 : C, 19,6; H, 1,9; I, 69,9. — Calc. pour CH^2CICHO : C, 19,75, H, 1,7; I, 70,6.

L'analyse du produit solidifié a donné des résultats identiques. Le composé obtenu serait donc l'acroléine α-monoiodée CH^2=CICHO. Le rendement en produit brut atteint à peine 25 0/0. La rapidité avec laquelle ce composé s'altère, surtout à chaud, explique que le rendement en produit pur soit particulièrement faible. Le résidu de la distillation est formé par une masse brune très visqueuse qui, par élévation de température, se décompose avec mise en liberté d'iode.

Il est probable que la coloration et la viscosité croissante du composé obtenu résultent d'un commencement de polymérisation beaucoup plus rapide ici qu'il ne l'était avec l'acroléine monochlorée ou l'acroléine monobromée.

Laboratoire de Chimie générale. Faculté des sciences. Alger.

N° 124. — Décomposition catalytique des amides; par M. Alphonse MAILHE.

(28.9.1925.)

On sait que l'une des préparations les plus commodes des amides consiste à faire réagir sur l'ammoniaque les chlorures d'acides :

$$RCOCl + NH^3 = HCl + RCONH^2$$

Elles possèdent par conséquent dans leur molécule le groupement RCO des chlorures d'acides.

Or, j'ai montré que ces derniers peuvent perdre facilement leur carbonyle sous l'action des métaux divisés, particulièrement du nickel (1).

On pouvait penser que les amides subiraient une dislocation de même nature en présence des catalyseurs métalliques selon la réaction :

$$RCONH^2 = CO + RNH^2$$

(1) *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1111.

Si dans le cas des amides aryliques, cette réaction peut avoir lieu d'une manière à peu près complète, il n'en sera pas de même lorsqu'il s'agira d'amides aliphatiques. On sait en effet que les amines primaires forméniques subissent vers 400°, une déshydrogénation régulière avec formation d'un nitrile. Il est donc possible qu'une partie de l'amine issue du dédoublement de l'amide soit changée en nitrile.

On sait, d'autre part, que les amides subissent la déshydratation normale en nitriles, lorsqu'on dirige leurs vapeurs sur certains catalyseurs chauffés à la température de 420° (1).

On obtient avec de la pierre ponce un rendement de 91,5 0/0 en nitrile, de 82 0/0 avec l'alumine et de 86,5 0/0 avec le sable.

1° *Benzamide.* — La benzamide, $C^6H^5CONH^2$, se prépare très facilement en versant du chlorure de benzoyle dans de l'ammoniaque. Elle se sépare immédiatement par refroidissement, en paillettes fondant à 130° et bouillant à 288°.

Lorsqu'on dirige ses vapeurs sur du nickel récemment réduit, chauffé à 420°, on constate une décomposition, caractérisée par la formation de gaz et d'un liquide condensable.

Le gaz est exclusivement formé d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène : CO^2, 30 0/0; CO, 25 0/0; H, 35 0/0.

L'anhydride carbonique provient du dédoublement d'une partie importante d'oxyde de carbone au contact du nickel actif : $2CO = CO^2 + C$.

Le liquide condensé soumis à la distillat. fournit d'abord des traces de benzine, puis le thermomètre monte tout d'un coup jusqu'à 183°. Il distille alors une quantité importante de produit. C'est de l'aniline qui a été caractérisée par la formation de la mauvéine, de son sulfate et de son chlorhydrate. La benzamide s'est, par conséquent, détruite régulièrement au contact du nickel divisé en oxyde de carbone et aniline, suivant la réaction simple :

$$C^6H^5CONH^2 = CO + C^6H^5NH^2$$

Les traces de benzine trouvées proviennent d'un dédoublement partiel de cette amine phénolique et une partie de la benzine s'est détruite à son tour au contact du nickel, en hydrogène qui se dégage et charbon qui se dépose à la surface du catalyseur.

2° *Valéramide.* — La valéramide $(CH^3)^2CH.CH^2CONH^2$, qui fond à 126° et bout à 230°, se dépose à froid de la liqueur chaude obtenue en saturant l'ammoniaque par le chlorure d'isovaléryle. Après séparation des cristaux, l'évaporation du liquide filtré en fournit une nouvelle quantité importante. Ses vapeurs, dirigées sur le nickel divisé ayant servi à la réaction précédente, se décomposent à 430°, en gaz à réaction alcaline et un liquide condensable. La décomposition du gaz est la suivante : CO^2, 12 0/0; CO, 31 0/0; C^nH^{2n}, 12 0/0; H, 45 0/0.

Le liquide formé est constitué par de l'isobutyronitrile, bouillant à 105-106°. Si, en effet, on le traite par une action hydratante, à

(1) Boehner et Ward, *Am. chem. Soc.*, 1916, t. 38, p. 2505.

l'aide de potasse alcoolique, il se transforme en acide isobutyrique, en même temps qu'il se dégage du gaz ammoniac.

La valéramide a subi au contact du nickel une dislocation en oxyde de carbone et isobutylamine, qui s'est dédoublée à son tour en hydrogène et isobutyronitrile :

$$(CH^3)^2CH.CH^2CONH^2 = CO + (CH^3)^2CHCH^2NH^2$$
$$(CH^3)^2CH.CH^2NH^2 = 2H^2 + (CH^3)^2CHCN$$

Mais cette double réaction est accompagnée de la formation d'une petite quantité de carbure éthylénique, résultant de la décomposition d'une partie de l'amine primaire formée, ce qui a, pour effet, de libérer du gaz ammoniac qui rend alcalins les gaz dégagés :

$$(CH^3)^2CH.CH^2NH^2 = NH^3 + (CH^3)^2C=CH^2$$

L'isobutylène a subi à son tour une destruction plus avancée en carbures éthyléniques plus simples et en charbon et hydrogène.

On constate enfin que la formation de gaz carbonique est moins importante que dans le cas de la benzamide, ce qui est dû à l'activité moins grande du nickel.

3° *Propionamide.* — En versant le chlorure de propionyle dans de l'ammoniaque, la réaction est très violente. Mais la propionamide, très soluble dans l'eau ne cristallise pas. On l'obtient par évaporation de la solution. Elle fond à 79° et bout à 213°.

L'action du nickel divisé à 430°, sur ses vapeurs fournit un dégagement de gaz à réaction ammoniacale, de composition : CO^2, 9 0/0; CO, 31 0/0; C^nH^{2n}, 9 0/0; H, 51 0/0.

Il se condense en même temps un liquide qui bout à 80-82°, à odeur de nitrile. Bouilli avec de la potasse alcoolique il fournit un dégagement de gaz ammoniac et le résidu du ballon évaporé avec de l'anhydride arsénieux a fourni l'odeur de l'oxyde de cacodyle.

C'est donc l'acétonitrile que l'on a obtenu dans la décomposition de la propionamide au contact du nickel, suivant les réactions :

$$CH^3CH^2CONH^2 = CO + CH^3CH^2NH^2$$
$$CH^3CH^2NH^2 = 2H^2 + CH^3CN$$

Il y a eu en même temps formation d'une petite quantité d'éthylène et de gaz ammoniac, provenant de la décomposition d'une certaine proportion d'éthylamine.

4° *Acétamide.* — Les vapeurs d'acétamide dirigées sur du nickel chauffé à 400-410°, se décomposent d'une manière régulière avec dégagement d'un gaz formé d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et d'hydrogène. Ce gaz bleuit le tournesol, par suite de la présence d'ammoniaque. La réaction est encore plus active lorsqu'on porte la température du catalyseur jusqu'à 440°. Le gaz renferme alors 5 0/0 d'anhydride carbonique et 15 0/0 d'oxyde de carbone. Mais une quantité importante du premier s'est combiné avec l'ammoniaque et on le retrouve dans le liquide condensé renfermant un peu d'eau. Celle-ci, additionnée d'acide chlorhydrique, produit une effervescence importante.

Le produit condensé à la sortie du tube à catalyse est formé d'un peu d'eau et d'acétamide qui n'a pas été décomposée.

Il présente. en outre, la réaction de l'acide cyanhydrique.

Il résulte de là que l'acétamide s'est décomposée au contact du nickel, au-dessus de 400°, en oxyde de carbone et méthylamine.

L'oxyde de carbone s'est partiellement dissocié en charbon et anhydride carbonique; la méthylamine s'est scindée en hydrogène et acide cyanhydrique.

Enfin, une portion de méthylamine a subi la décomposition totale en charbon, hydrogène et ammoniac.

Ces diverses réactions expliquent la formation des divers corps signalés plus haut.

Conclusions. — Tandis que les catalyseurs déshydratants (alumine, thorine, silice, pierre ponce, etc., dédoublent les amides en nitriles et eau, les catalyseurs métalliques, tel que le nickel, séparent de l'oxyde de carbone et libèrent une amine.

Dans le cas des amides phénoliques (benzamide), où l'amine formée est stable au contact du nickel, celle-ci se retrouve intacte à la fin de la réaction. On obtient ainsi une amine ayant un atome de carbone de moins que l'amide primitive C'est un moyen simple de pratiquer la dégradation des amides sans intervention du brome et de la potasse. Dans la décomposition des amides aliphatiques. les amines primaires formées ne peuvent pas subsister au contact du nickel. On obtient à leur place un nitrile.

Mais on remarquera que ce nitrile n'est pas identique à celui que fournit la déshydratation catalytique des amides. Celle-ci, conduit à un nitrile de même richesse carbonée, tandis qu'en présence de nickel, on atteint un nitrile ayant un atome de carbone de moins que l'amide dont on est parti.

N° 125. — Rectification au mémoire « Sur quelques dérivés de l'acide azothydrique » ; par A. KORCZYNSKI (collaborateur St. NAMYSLOWSKI).

(16.9.1925.)

Parmi les dérivés décrits dans notre dernière note, sous le même titre (1), se trouve la picrylazide. Nous avons remarqué, après la publication, que cette combinaison et sa transformation en dinitrodinitrosobenzène ont été déjà décrites par Schrader (2).

N° 126. — Édification de la série paracyménique à partir de l'alcool isopropylique. — II. Synthèses au moyen du bromure de *p*-isopropylphénylmagnésium; par M. Léonce BERT.

(20.8.1925.)

Préparation du magnésien $C^6H^4\begin{cases} MgBr & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases}$

La préparation du magnésien du *p*-bromocumène (3) est beau-

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1186.

(2) *D. ch. G.*, 1917, t. 50, p. 777.

(3) Voir, pour l'obtention économique de ce corps à partir de l'alcool

coup plus aisée que celle du magnésien du *p*-bromotoluène; elle est comparable comme facilité avec celle du bromure de phénylmagnésium, à condition de catalyser au début par introduction de quelques gouttes de brome sec.

L'opération s'effectue comme pour le bromobenzène. Avec des produits bien secs, le brome amorce la réaction aussitôt à froid : la solution éthérée se trouble, entre en ébullition et prend peu à peu une couleur café.

Le magnésien est soluble dans l'éther, la réaction est vive, en sorte qu'il n'est pas nécessaire d'agiter mécaniquement pour renouveler les surfaces de contact du métal et de la solution.

Le bilan de la réaction est fourni par l'analyse immédiate du produit de la décomposition par l'eau. On recueille à la distillation du cumène et du *pp'*-diisopropyldiphényle :

$$(1) \quad (CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}CH(CH^3)^2 \quad (4')$$

engendré par la réaction secondaire :

$$2C^6H^4\begin{cases} Br & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases} + Mg$$

$$= (1)\ (CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}CH(CH^3)^2\ (4') + MgBr^2$$

En opérant avec une molécule de *p*-bromocumène et un atome de magnésium (durée de la préparation : une heure et demie), on récupère 10 0/0 environ du métal et l'on constate que 80 0/0 du *p*-bromocumène mis en œuvre ont été transformés en magnésien et 15 0/0 en *pp'*-diisopropyldiphényle.

Condensation avec l'oxygène. Synthèse du p-*cuménol.*

$$C^6H^4\begin{cases} MgBr & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases} \xrightarrow{O} C^6H^4\begin{cases} OMgBr & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases} \xrightarrow{H^2O} C^6H^4\begin{cases} OH & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases}$$

Dans la solution éthérée du magnésien préparé à partir d'une molécule de réactifs, on envoie pendant 2 heures, un courant assez rapide d'oxygène sec, en agitant mécaniquement. La teinte brun foncé du magnésien s'éclaircit peu à peu et vire au vert pâle à la fin. On décompose par de l'eau acidulée, on extrait à trois reprises la solution éthérée par de la lessive de soude à 10 0/0 et l'on sursature les liqueurs alcalines réunies par de l'acide chlorhydrique. Il surnage une huile rouge brun foncé qu'on isole au moyen de l'éther. On sèche la solution éthérée sur du sulfate de sodium anhydre, et l'on rectifie le résidu après avoir distillé l'éther au bain-marie. Presque tout passe au-dessus de 200°. Une nouvelle rectification fournit 25 gr. de *p*-cuménol pur, passant à 119° sous 19 mm. et à 226°-227° sous 729 mm., sous la forme d'un liquide incolore, qui se prend par refroidissement en une masse d'aiguilles

isopropylique, mon précédent mémoire sur des synthèses nouvelles du paracymène. Ce *Bull.*, p. 1252.

blanches, feutrées, à odeur de carvacrol, fusibles à 61°. Le *p*-cuménol jaunit à la longue.

Le rendement est de 18 0/0; on récupère 66 gr. de cumène.

Analyse. — Subst., 0gr,1844; CO^2, 0gr,5363; H^2O, 0gr,1484; C 0/0, 79.32; H 0/0, 8.94. — Calculé pour $C^9H^{12}O$: C 0/0, 79.41; H 0/0, 8.82.

Le *p*-cuménol a déjà été préparé par Paterno et Spica (1) en fondant l'acide *p*-cumènemonosulfonique avec de la potasse caustique et par Jesurun (2) en chauffant à 180° l'acide :

$$C^6H^4 \begin{cases} OH & (4) \\ CO^2H & (3) \\ C^3H^7 & (1) \end{cases}$$

avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Ces auteurs attribuent au *p*-cuménol les constantes :

$$Eb^{corr.} = 228°,2\text{-}229°,2 \quad F = 61°$$

qui concordent avec mes déterminations.

Ether méthylique : $(CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3$. — On dissout, dans un ballon de 250 cc., 13gr,6 (0mol,1) de *p*-cuménol dans 50 cc. de lessive de soude à 10 0/0. On y ajoute 12 cc. (0mol,12) de sulfate diméthylique, on bouche hermétiquement et l'on agite vivement à la température ordinaire. Le liquide s'échauffe assez fortement. On termine la réaction en surmontant le ballon d'un réfrigérant ascendant et en faisant bouillir pendant quelques minutes. On ajoute de la lessive de soude jusqu'à réaction alcaline et l'on rassemble l'huile surnageante par de l'éther. La solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium fondu, puis fractionnée. On isole, après deux rectifications, l'éther méthylique cherché, avec un rendement de 95 0/0, sous la forme d'un liquide incolore, insoluble dans l'eau et dans les liqueurs alcalines, à odeur anisée très agréable, plus agréable encore que celle de l'éther méthylique du *p*-crésol. il bout à 207°,5-208° sous 728 mm., à 100° sous 22 mm.

Paterno et Spica (*loc. cit.*) donnent $Eb^{corr.} = 212°\text{-}213°$ pour l'éther préparé de façon différente, chiffre certainement trop élevé.

Analyse. — Subst., 0gr,1529 : CO^2, 0gr,4456; H^2O, 0gr,1295; C 0/0, 79.48; H 0/0, 9.2. — Calculé pour $C^{10}H^{14}O$: C 0/0, 80.00; H 0/0; 9.33.

Il présente en outre les constantes suivantes : $d_4^{?} = 0{,}955$, $n_D^{?} = 1{,}513$, $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 47{,}2$. Calculé pour $C^{10}H^{14}O$: $R_m = 46{,}46$.

Ether éthylique : $(CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}OC^2H^5$. — L'éther éthylique du *p*-cuménol se prépare au moyen du sulfate diéthylique, exactement comme l'éther méthylique avec le sulfate diméthylique. La seule différence est que l'agitation à froid du *p*-cuménolate de soude avec le sulfate diéthylique n'échauffe que faiblement la masse. On isole facilement l'éther cherché, avec un rendement de 80 0/0.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau et dans les liqueurs

(1) *Jahresbericht der Chemie*, 1876, p. 455.
(2) *D. ch. G.*, t. 19, 1886, p. 1416.

alcalines, qui bout à 222° sous 728 mm. et à 113°-114° sous 22^{mm},5. Il possède une odeur anisée moins intense et moins agréable que celle de l'éther méthylique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2235; CO^2, 0^{gr},6581; H^2O, 0^{gr},1971; C 0/0, 80.31; H 0/0, 9.80. — Calculé pour $C^{11}H^{16}O$: C 0/0 80.49; H 0/0, 9.75.

On a, en outre, $d_4^{8,5} = 0{,}938$, $n_D^{8,5} = 1{,}506$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 51{,}94$.

Calculé pour $C^{11}H^{16}O$: $R_m = 51{,}08$.

Paterno et Spica *(loc. cit.)* **indiquent pour cet éther obtenu par une méthode différente : Eb$^{corr.}$ = 244°-245°, $d^0 = 1{,}026$, chiffres manifestement erronés.**

Condensation avec l'anhydride carbonique. Synthèse de l'acide p-*cuminique.*

$$C^6H^4\begin{cases}MgBr & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} \xrightarrow{CO^2} C^6H^4\begin{cases}CO^2MgBr & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} \xrightarrow{H^2O} C^6H^4\begin{cases}CO^2H & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases}$$

On fait barboter de l'anhydride carbonique sec dans la solution éthérée de 0^{mol},1 de bromure de *p*-isopropylphénylmagnésium refroidie par de la glace. Le liquide devient rouge vineux, puis jaune vert et il se dépose une masse pâteuse jaune vert peu abondante. On obtient après le traitement habituel une couche éthérée colorée en vert. On l'épuise trois fois par agitation avec de la soude caustique au dixième, et l'on sursature les liqueurs alcalines réunies par de l'acide chlorhydrique. L'acide *p*-cuminique se sépare sous forme cristalline au bout de quelque temps. On essore, on lave à l'eau, on écrase sur une assiette poreuse, on redissout dans l'alcool, on traite par du noir animal et l'on fait cristalliser. On obtient de belles lamelles blanches fondant à 116°.

Le rendement atteint 40 0/0. Il diminue lorsqu'on augmente la quantité de réactifs.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2564; CO^2, 0^{gr},6868; H^2O, 0^{gr},1710; C 0/0, 73.05; H 0/0, 7.41. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$: C 0/0, 73.17; H 0/0, 7.32.

C'est donc bien en raison de son mode d'obtention et de son point de fusion qui concorde avec celui des Tables, l'acide *p*-cuminique.

Ethers de l'acide p-*cuminique.*

L'acide *p*-cuminique a été préparé jusqu'ici par oxydation de l'aldéhyde correspondante, retirée de l'essence de cumin, ce qui en fait un produit extrêmement coûteux et explique pourquoi le *p*-cuminate d'éthyle a été seul décrit jusqu'à présent.

La faveur dont jouissent en parfumerie les éthers benzoïques (essence de Niobé et fixateurs) m'a incité à préparer la série des éthers *p*-cuminiques.

La synthèse précédente fournissant l'acide *p*-cuminique avec un trop faible rendement, j'ai cherché un mode de préparation synthétique plus pratique. J'ai atteint le but en appliquant au cumène l'excellent procédé de synthèse d'acides aromatiques au moyen du

chlorure d'éthyloxalyle et du chlorure d'aluminium proposé par L. Bouveault en 1896 (1) et fort peu utilisé depuis, à ma connaissance.

Le chlorure d'éthyloxalyle réagit, comme on sait, sur les carbures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium, pour donner naissance à des éthers à fonction cétonique. Exemple :

$$Cl\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5 + C^6H^6 = HCl + C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5$$

Ces éthers, saponifiés, donnent naissance aux acides correspondants, qui, chauffés au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré, perdent de l'oxyde de carbone en donnant l'acide aromatique correspondant. Exemple :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO^2H = CO + C^6H^5\text{-}CO^2H$$

L. Bouveault a préparé ainsi les éthers éthyliques des divers homologues de l'acide phénylglyoxylique, avec des rendements toujours supérieurs à 75 0/0. Il a montré qu'avec le toluène, par exemple, la réaction donnait exclusivement naissance au *p*-crésylglyoxylate d'éthyle. J'ai pensé que, par analogie, j'obtiendrai avec le cumène (2) uniquement le *p*-cuménylglyoxylate d'éthyle et par suite l'acide *p*-cuminique, ce qui a lieu effectivement.

Pourquoi le procédé de Bouveault n'a-t-il pas rencontré au cours de ces trente dernières années l'accueil favorable qu'il mérite ? La raison doit en être cherchée pour moi dans le réactif employé : le chlorure d'éthyloxalyle.

Chlorure d'éthyloxalyle. — Le meilleur mode de preparation de ce composé est dû à von Richter (3). Il consiste à chauffer un mélange d'oxalate d'éthyle et de pentachlorure de phosphore :

$$CO^2C^2H^5\text{-}CO^2C^2H^5 + PCl^5 = Cl\text{-}CO\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5 + C^2H^5Cl + POCl^3$$

L'écart relativement faible des points d'ébullition de l'oxychlorure de phosphore (107°) et du chlorure d'éthyloxalyle (134°-135°), rendait, à cette époque (4), leur séparation par distillation fractionnée très laborieuse.

Le procédé a été grandement amélioré par R. Anschütz (5), qui a découvert que la réaction ci-dessus se passait en deux phases :

1° A température inférieure à 165°, le pentachlorure de phosphore substitue Cl^2 à O :

$$CO^2C^2H^5\text{-}CO^2C^2H^5 + PCl^5 = Cl^2\text{-}COC^2H^5\text{-}CO^2C^2H^5 + POCl^3$$

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1896, t. 15, p. 1014, et 3e série, 1897, t. 17, p. 363

(2) L. Bouveault n'a pas appliqué son procédé au cumène, sans doute à cause de la grande difficulté d'obtention de ce carbure à l'époque où il a publié son Mémoire.

(3) *D. ch. G.*, 1877, t. 10, p. 2228.

(4) Il n'en est plus de même aujourd'hui avec les puissantes colonnes à distiller dont nous disposons.

(5) *D. ch. G.*, 1886, t. 19, p. 2158.

2° Le dérivé dichloré obtenu se décompose quantitativement vers 165°-170° en chlorure d'éthyle et chlorure d'éthyloxalyle :

$$Cl^2\text{-}CO\text{-}C^2H^5\text{-}CO^2C^2H^5 = C^2H^5Cl + Cl\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5$$

En fractionnant le produit de la réaction 1° sous pression réduite, on sépare très facilement $POCl^3$ ($E_{15} = 45°\text{-}50°$) du dérivé dichloré et de l'oxalate d'éthyle en excès qui passent vers 88°-89° sous 15 mm. Il suffit alors de porter à 165°-170° le mélange de ces deux derniers corps pour réaliser la réaction 2°. Il est facile de séparer le chlorure d'éthyloxalyle, qui bout vers 134° de l'oxalate d'éthyle en excès qui bout vers 185°.

Anschütz néglige d'indiquer comment il convient de conduire l'opération pour réaliser la première phase avec un bon rendement, si bien que A. Peratoner et B. Strazzeri (1), qui ont utilisé son procédé, n'ont obtenu du chlorure d'éthyloxalyle qu'avec le faible rendement de 21,4 0/0.

J'ai trouvé dans les Mémoires précités de L. Bouveault les deux phrases suivantes :

« J'ai pu obtenir le chloroxalate d'éthyle en grande quantité en me servant du procédé donné par Anschütz (2). »

« La préparation du chlorure d'éthyloxalyle est très désagréable à faire au laboratoire, mais, bien conduite, elle peut donner jusqu'à 80 0/0 de rendement; faite en grand, dans des appareils étanches, elle fournirait ce réactif à un prix très abordable, qui ne dépasserait pas 30 francs le kilo (3). »

Mais Bouveault, à l'exemple d'Anschütz, ne dit pas comment il convient de « bien conduire » l'opération pour obtenir le rendement élevé qu'il indique, en sorte que j'ai dû procéder à une mise au point personnelle. J'ai reconnu tout d'abord que Peratouer *(loc. cit.)* obtenait de mauvais rendements parce qu'il ne portait pas à une température suffisante le mélange de PCl^5 et d'oxalate d'éthyle. Il conseille, en effet, de chauffer au réfrigérant ascendant de façon que le liquide ne reflue pas. Je chauffe au contraire au bain d'huile, avec réfrigérant descendant, vers 135°-140°. J'arrête l'opération quand $POCl^3$ cesse de distiller et continue alors comme l'indique Anschütz.

J'ai ainsi régulièrement le rendement de Bouveault.

Comme le dit cet auteur, la préparation est très désagréable à exécuter sur des quantités de l'ordre de la molécule, à cause du PCl^5 à transvaser. Mais si l'on dispose d'une bombe à chlore liquide, rien n'est plus facile que de préparer PCl^5 avec PCl^3, dans le ballon laboratoire même, en suivant les indications du manuel bien connu de Gattermann (4). Je signale en outre que PCl^3 se prépare rapidement, sans danger et presque sans surveillance par le très pratique mode opératoire de Graebe (5). J'ajoute enfin que

(1) *Gazz. chim. ital.*, 1891, t. 21, p. 301-302.
(2) *Bull. Soc. chim.* (3), 1896, t. 15, p. 1016.
(3) *Ibid.*, 3e série, 1897, t. 17, p. 1022.
(4) *Die Praxis des organischen Chemikers.*
(5) *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 1645.

MM. Cotelle et Wahl (1) ont fait connaître récemment un très économique procédé de préparation de l'oxalate d'éthyle qui double le rendement du meilleur procédé antérieurement connu, en le portant à 80 0/0 de la théorie, de sorte qu'en définitive le chlorure d'éthyloxalyle est aujourd'hui, toutes choses égales d'ailleurs, bien moins coûteux que ne l'estimait Bouveault, et mérite de ce fait de trouver place dans l'industrie organique.

Condensation avec le cumène : p-*cuménylglyoxylate d'éthyle.*

$$(CH^3)^2CH\text{-}C^6H^5 + Cl\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5$$

$$= HCl + {}^{(1)}(CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5\,{}^{(4)}$$

Des deux modes opératoires proposés par Bouveault *(loc. cit.)* en 1896 et 1897, le premier en date est ici le meilleur, à condition d'agiter mécaniquement la masse, pour empêcher la formation, sur les morceaux de chlorure d'aluminium, de la gaine isolante qu'y produirait le dépôt de la combinaison insoluble que donne le chlorure d'aluminium avec le *p*-cuménylglyoxylate d'éthyle.

Au mélange, chauffé vers 40°-50°, de 200 gr. de sulfure de carbone sec avec 120 gr. (1^{mol}) de cumène sec et 143 gr. de $AlCl^3$ pulvérisé (1 mol.), on ajoute goutte à goutte 136 gr. (1 mol.) de chlorure d'éthyloxalyle. La masse se colore peu à peu en rouge foncé, en même temps que du gaz chlorhydrique se dégage très régulièrement. Ce dégagement cesse aussitôt après que la dernière goutte de réactif a été ajoutée; le mélange est alors devenu pâteux.

Après refroidissement, on décompose avec précaution par de l'eau pure. On lave avec de l'eau chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, l'huile orangée qui s'est séparée. On distille le sulfure de carbone au bain-marie, puis on fractionne le résidu sous pression réduite. On obtient ainsi, après deux tours de rectification, une huile jaune d'or sous une faible épaisseur, orangée sous une épaisseur plus grande, à odeur désagréable, qui bout nettement à 177° sous 17^{mm},5, à 180° sous 20^{mm},5 et qui donne à l'analyse les chiffres suivants :

Analyse. — Subst., 0^{gr},1679 ; CO^2, 0^{gr},4361 ; H^2O, 0,1102 ; C 0/0, 70.84 ; H 0/0, 7.29. — Calculé pour $C^{13}H^{16}O^3$: C 0/0, 70.91 ; H 0/0, 7.27.

C'est donc bien le cuménylglyoxylate d'éthyle attendu.

Sa transformation intégrale en acide *p*-cuminique fixe de plus sa constitution et en fait un dérivé para.

J'ai trouvé, en outre, $d_4^{21} = 1{,}047$, $n_D^{21} = 1{,}516$, $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d} = 63{,}20$.

Calculé pour $C^{13}H^{16}O^3$ $R_m = 60{,}30$.

Le rendement est de 75 0/0. La préparation est très rapide et commode.

Acide p-*cuménylglyoxylique :* $(CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CO^2H$. — On introduit l'éther précédent dans un ballon, avec un léger excès de soude à 10 0/0 et l'on porte à l'ébullition, en agitant de temps en

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 304.

temps. Au bout de quelques minutes, tout est dissous, ce qui indique que la saponification est intégrale. On acidifie la liqueur avec de l'acide chlorhydrique : l'acide organique se rassemble pour la plus grande partie à la surface, sous la forme d'une couche huileuse. On extrait au moyen de l'éther. Le résidu de la distillation de l'éther au bain-marie, maintenu à 100° dans le vide, pendant une heure, constitue l'acide cherché que l'on transforme en acide *p*-cuminique comme suit :

Acide p-*cuminique :* $(CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$. — On dissout l'acide *p*-cuménylglyoxylique dans de l'acide sulfurique concentré. On chauffe au bain-marie. Il se produit un abondant dégagement d'oxyde de carbone :

$$^{(1)}\,(CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CO^2H\,^{(4)} = CO + {}^{(1)}\,(CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H\,^{(4)}$$

Quand le dégagement gazeux a pris fin, on laisse refroidir, puis on verse le produit dans l'eau. L'acide se dépose aussitôt sous la forme d'une poudre blanchâtre, qu'on essore, lave à l'eau et sèche.

Le rendement est théorique.

Cristallisé dans l'alcool dilué, l'acide se présente sous la forme de lamelles blanches fondant à 116°-117°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2433$; CO^2, $0^{gr},6518$; H^2O, $0^{gr},1607$; C 0/0, 73.06; H 0/0, 7.34. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$: C 0/0, 73.17; H 0/0, 7.32.

L'analyse, le mode d'obtention et le point de fusion suffisent à identifier le produit à l'acide *p*-cuminique.

En définitive, le cumène fournissant pratiquement son poids d'acide *p*-cuminique, 1 kilogr. d'alcool isopropylique industriel à 91 0/0 (petrohol) permet de préparer 1100 gr. environ de cet acide, à un prix que j'estime inférieur d'au moins trois fois à celui de l'acide dérivé du cumin.

Éthers p-*cuminiques.*

Les éthers suivants ont tous été préparés par la méthode à la pyridine, avec des rendements supérieurs à 75 0/0, à partir de 15 gr. de chlorure de *p*-cuminoyle et de la quantité calculée d'alcool pour chacun d'eux.

Les éthers préparés constituent des liquides incolores d'autant moins mobiles que leur poids moléculaire est plus élevé.

On constate pour les éthers *p*-cuminiques, comme pour les éthers benzoïques, mais d'une manière plus marquée, que l'odeur s'affaiblit à mesure que le poids moléculaire augmente. L'atténuation est très nette quand on passe du *p*-cuminate de méthyle au *p*-cuminate d'éthyle et l'odeur devient pratiquement nulle dès le troisième terme. Font exception toutefois : le *p*-cuminate d'isooctyle doué d'une odeur graisseuse nette et le *p*-cuminate de benzyle, doué d'une très faible, mais néanmoins perceptible odeur d'amandes amères.

Remarque au sujet des réfractions moléculaires.

Il est remarquable que les éthers *p*-cuminiques présentent tous une notable exaltation de la réfraction moléculaire. Si l'on consulte

Constantes des éthers p-cuminiques préparés.

Ether	Formule	Eb.	d_4^t	n_D^t	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}$	R. M. théorique
Méthylique *	$C^{11}H^{14}O^2$	$Eb_{14} = 126°$	$d_4^{19} = 1,018$	$n_D^{19} = 1,515$	52,72	51,05
Ethylique	$C^{12}H^{16}O^2$	$Eb_{13,5} = 134°,5$	$d_4^{17} = 1,000$	$n_D^{17} = 1,508$	57,23	55,67
Propylique	$C^{13}H^{18}O^2$	$Eb_{14} = 148°$	$d_4^{18} = 0,981$	$n_D^{18} = 1,503$	62,09	60,29
Isopropylique	$C^{13}H^{18}O^2$	$Eb_{14} = 138°$	$d_4^{19} = 0,978$	$n_D^{19} = 1,500$	61,95	60,29
Butylique	$C^{14}H^{20}O^2$	$Eb_{14} = 161°\text{-}162°$	$d_4^{19,5} = 0,970$	$n_D^{19,5} = 1,501$	66,78	64,90
Isobutylique	$C^{14}H^{20}O^2$	$Eb_{14} = 155°$	$d_4^{19} = 0,966$	$n_D^{19} = 1,497$	66,60	64,90
Isoamylique	$C^{15}H^{22}O^2$	$Eb_{16,5} = 173°$	$d_4^{19} = 0,961$	$n_D^{19} = 1,497$	71,25	69,52
Isooctylique	$C^{18}H^{28}O^2$	$Eb_{16,5} = 199°$	$d_4^{21} = 0,938$	$n_D^{21} = 1,491$	85,21	83,38
Benzylique	$C^{17}H^{18}O^2$	$Eb_{16,5} = 218°$	$d_4^{22} = 1,059$	$n_D^{22} = 1,554$	76,87	75,16
Cumylique	$C^{20}H^{24}O^2$	$Eb_{16,5} = 243°$	$d_4^{21} = 1,023$	$n_D^{21} = 1,545$	91,48	89,01

* Le *p*-cuminate de méthyle possède une odeur fine, agréable et persistante, qui le rend susceptible de trouver des applications comme parfum synthétique, ainsi qu'il en a été pour le benzoate de méthyle.

les tables de Landolt, on s'aperçoit qu'il en est de même, quoiqu'à un degré moindre, du très petit nombre d'éthers d'acides aromatiques (benzoates, cinnamates) pour lesquels on donne les valeurs des réfractions moléculaires expérimentales.

Condensation avec le trioxyméthylène.
Synthèse de l'alcool p-*cuminique.*

$$C^6H^4\begin{cases}MgBr & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} \xrightarrow{CH^2O} C^6H^4\begin{cases}CH^2OMgBr & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} \xrightarrow{H^2O} C^6H^4\begin{cases}CH^2OH & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases}$$

Au magnésien du *p*-bromocumène préparé avec 0mol,1 de réactifs, on ajoute 3 gr. (0mol,1) de trioxyméthylène sec et l'on chauffe au bain-marie pendant 5 heures, en agitant mécaniquement. On traite le produit de la réaction à la façon habituelle, et l'on isole facilement par distillation, d'abord un peu de cumène, puis de 220° à 260° une fraction, qui fournit après rectification, 5gr,25 d'une huile incolore, à odeur d'alcool *p*-cuminique, qui bout à 144°-145° sous 31mm,5 et à 244°-245° sous 735 mm. Le rendement est de 35 0/0. Les caractères organoleptiques, les constantes physiques, l'analyse et le mode d'obtention identifient le produit à l'alcool *p*-cuminique.

Analyse. — Subst., 0gr,1531; CO^2, 0gr,4479; H^2O, 0gr,1289; C 0/0, 79.8. H 0/0, 9.36. — Calculé pour $C^{10}H^{14}O$: C 0/0, 80.00; H 0/0, 9.33.

On a, en outre, $d_4^{24} = 0,978$, $n_D^{24} = 1,522$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 46,78$. Calculé pour $C^{10}H^{14}O$: $R_m = 46,30$.

Condensation avec la monochlorhydrine du glycol.
Synthèse de l'alcool p-*isopropylphényléthylique.*

Cet alcool n'a pas été décrit jusqu'ici.

M. V. Grignard a montré (1) que l'action d'une molécule de monochlorhydrine du glycol sur deux molécules de bromure de phénylmagnésium permettait de réaliser, avec un rendement à peu près intégral, la synthèse de l'alcool phényléthylique.

Cette méthode, appliquée au *p*-bromocumène, fournit aisément et avec un rendement de 90/100, l'alcool *p*-isopropylphényléthylique :

$$C^6H^4\begin{cases}MgBr & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} + Cl\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$$

$$= C^6H^5\text{-}CH(CH^3)^2 + Cl\text{-}CH^2\text{-}CH^2O\text{-}MgBr,$$

$$C^6H^4\begin{cases}MgBr & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} + Cl\text{-}CH^2\text{-}CH^2O\text{-}MgBr$$

$$= C^6H^4\begin{cases}CH^2\text{-}CH^2O\text{-}MgBr & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} + MgBrCl,$$

(1) *Ann. Chim. Phys.* (8), 1907, t. 10, p. 23.

$$2\,C^6H^4\begin{cases}CH^2\text{-}CH^2O\text{-}MgBr\ (4)\\ CH(CH^3)^2\ (1)\end{cases} + 2H^2O$$

$$= 2\,C^6H^4\begin{cases}CH^2\text{-}CH^2OH\ (4)\\ CH(CH^3)^2\ (1)\end{cases} + MgBr^2 + Mg(OH)^2$$

On prépare dans un ballon d'un litre le magnésien du *p*-bromocumène avec une molécule de réactifs, puis on y fait tomber goutte à goutte 27 gr. de monochlorhydrine du glycol pure et sèche, mélangée d'un volume égal d'éther anhydre.

Il se produit jusqu'au bout une très vive réaction, manifestée par le bruissement assez fort que produit chaque goutte de monochlorhydrine du glycol en arrivant au contact du magnésien.

Le produit de la double décomposition reste en solution dans l'éther. On distille alors lentement l'éther au bain-marie; le contenu du ballon s'épaissit, et la seconde réaction commence avant que l'éther ait été complètement éliminé. On retire aussitôt du bain-marie, car la réaction est éxtrêmement vive. La masse se boursoufle et envahit tout le ballon.

Le dégagement de chaleur est tel qu'il distille du cumène (Éb. = 152°-153°) avec le reste de l'éther.

Quand la réaction est terminée, le ballon est rempli de granules blanc grisâtre, à apparence cristalline, peu adhérents les uns aux autres. Après refroidissement à l'abri de l'air, on désagrège la masse par simple agitation du ballon, on la projette par petites portions sur de la glace pilée, on acidifie, on extrait avec de l'éther, on décante la couche éthérée, on la lave au bicarbonate de soude, puis à l'eau pure, on distille l'éther et l'on rectifie sous pression réduite.

On recueille ainsi sans peine 58 gr. de cumène et 45 gr. d'alcool pur.

L'alcool *p*-isopropylphényléthylique constitue un liquide incolore, jaunissant à la longue, d'odeur faible rappelant celle du *p*-cymène et de l'alcool *p*-cuminique. Il bout à 155° sous 29 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,2733; CO^2, 0gr,8039; H^2O, 0gr,2410; C 0/0, 80.22; H 0/0, 9.80. — Calculé pour $C^{11}H^{16}O$: C 0/0, 80.48; H 0/0, 9.75.

On a, en outre, $d_4^{16} = 0,969$, $n_D^{16} = 1,521$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 51,52$. Calculé pour $C^{11}H^{16}O$: $R_m = 50,93$.

Éther acétique. — Il a été préparé par chauffage de l'alcool avec deux parties d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium fondu, pendant 10 heures à 140°. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur plus forte et plus aromatique que celle de l'alcool. Il bout à 143°-146° sous 17 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,2164; CO^2, 0gr,5989; H^2O, 0gr,1714; C 0/0, 75.49; H 0/0, 8.80. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O^2$: C 0/0, 75,72; H 0/0, 8.73.

On a, en outre, $d_4^{19} = 0,986$, $n_D^{19} = 1,499$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 61,31$. Calculé pour $C^{13}H^{18}O^2$: $R_m = 60,28$.

Condensation avec l'orthoformiate d'éthyle. Synthèse de l'aldéhyde paracuminique.

$$C^6H^4\begin{cases} MgBr & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases} + C^2H^5O\text{-}CH\begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$$

$$= C^6H^4\begin{cases} CH(OC^2H^5)^2 & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases} + MgBr\text{-}OC^2H^5,$$

$$C^6H^4\begin{cases} CH(OC^2H^5)^2 & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases} + H^2O + HCl$$

$$= 2C^2H^5OH + HCl + C^6H^4\begin{cases} CHO & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases}.$$

Au magnésien du *p*-bromocumène préparé avec une demi-molécule de réactifs, on ajoute peu à peu 65 gr. d'orthoformiate d'éthyle. La réaction est peu vive. On chauffe pendant 6 heures. On décompose simplement par de l'eau, pour éviter la saponification de l'acétal. On isole de la couche éthérée, par rectification dans le vide, du cumène, puis une portion passant de 140° à 146° sous 20 mm. Une seconde rectification donne une huile incolore, à odeur douce, aromatique, qui bout à 142°-143° sous 18mm,5 et à 263° sous 724 mm., eu se décomposant légèrement.

Analyse. — Subst., 0gr,2356; CO^2, 0gr,6517; H^2O, 0gr,2120; C 0/0, 75.44; H 0/0, 10,00. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$: C 0/0, 75.67; H 0/0, 9.91.

On a, en outre, $d_4^{19} = 0,914$, $n_D^{19} = 1,484$, $\dfrac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\dfrac{M}{d} = 67,27$. Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$: $R_m = 65,96$.

C'est donc bien l'acétal de l'aldéhyde *p*-cuminique, comme le montre d'ailleurs sa facile transformation en cette dernière par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique dilué.

L'acétal de l'aldéhyde *p*-cuminique n'avait pas encore été décrit.

Pour saponifier l'acétal, il suffit de le chauffer pendant 1 heure à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, avec trois ou quatre fois son volume d'acide chlorhydrique 5 *n*.

On agite l'huile surnageante avec du bisulfite de soude à 36° B. La combinaison bisulfitique se sépare sous forme cristalline au bout de quelques heures, on l'essore, on la lave avec de l'éther, puis on la décompose par distillation avec une solution aqueuse de carbonate de sodium. On isole l'aldéhyde sous la forme d'un liquide mobile, à odeur caractéristique, bouillant à 110° sous 14 mm. Cette aldéhyde fournit une semicarbazone cristallisée en belles paillettes blanches miroitantes, fondant instantanément à 222° sur le bloc Maquenne. L'oxydation par le nitrate d'argent et la soude donne un acide fondant à 116°-117°, comme l'acide *p*-cuminique.

L'odeur, le point d'ébullition, l'aspect et les points de fusion des dérivés ci-dessus suffisent à identifier l'aldéhyde obtenue au *p*-cuminal.

Le rendement est de 33 0/0. Il est plus faible quand on opère la condensation au sein du toluène chauffé vers 100°, comme l'a conseillé Bodroux (1) pour des synthèses d'aldéhydes par cette méthode, dont il est l'auteur.

L'aldéhyde *p*-cuminique a été préparée synthétiquement jusqu'ici :

1° Par oxydation du chlorure de cumyle par le nitrate de plomb (méthode classique de Lauth et Grimaux) (2) ;

2° Par condensation de l'oxyde de carbone et du gaz chlorhydrique avec le cumène, en présence de chlorure d'aluminium et de chlorure cuivreux (3) ;

3° En condensant le cumène avec $Cl.CH^2.O.CH^3$ en présence de $SnCl^4$ et en traitant le chlorure de cumyle ainsi obtenu, en solution hydroalcoolique bouillante par l'hexaméthylène-tétramine (4).

Ces diverses synthèses, pas plus que la mienne, ne constituent des procédés pratiques de préparation, soit en raison des rendements insuffisants (1° et 2°), soit en raison du prix élevé des matières premières (3°), en sorte que l'aldéhyde *p*-cuminique est restée un produit d'origine extractive, retiré de l'essence de cumin, qui en renferme de 40 à 50 0/0. Elle vaut, pure, 1300 fr. le kilo, ce qui explique pourquoi l'alcool et l'acide *p*-cuminique qui en dérivent ont été relativement peu étudiés.

J'ai trouvé ici encore, dans la méthode de Bouveault (5), la solution du problème de la préparation synthétique économique de l'aldéhyde *p*-cuminique :

L'acide *p*-isopropylphénylglyoxylique se combine à l'aniline avec un notable dégagement de chaleur. Si l'on chauffe le sel obtenu, en présence d'un excès d'aniline, à l'ébullition de cette dernière, il se transforme en un acide imidé, que la température élevée décompose aussitôt en anhydride carbonique et *p*-cuménylimide. Les deux réactions :

$$(1)\ (CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CO^2H\ (4) + C^6H^5\text{-}NH^2$$

$$= H^2O + (1)\ (CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}\underset{\displaystyle CO^2H}{\underset{|}{C}}{=}N\text{-}C^6H^5\ (4)$$

$$(1)\ (CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}\underset{\displaystyle CO^2H}{\underset{|}{C}}{=}N\text{-}C^6H^5\ (4)$$

$$= CO^2 + (1)\ (CH^3)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}N\text{-}C^6H^5\ (4)$$

se passent simultanément et il distille un mélange d'eau et d'aniline, en même temps que le gaz carbonique se dégage abondamment. La *p*-cuménylimide se sépare très aisément de l'aniline, par distil-

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 585.
(2) Errera, *Gazz. chim. ital.*, 1884, t. 14, p. 277.
(3) Gattermann, *Lieb. Ann. ch.*, 1906, t. 347, p. 380.
(4) Sommelet, *Bull. Soc. chim.* (4), 1914, t. 15, p. 143.
(5) *Bull. Soc. chim.* (3), 1896, t. 15, p. 1020.

lation dans le vide, grâce à sou point d'ébullition beaucoup plus elevé.

Pratiquement, il suffit de traiter l'acide *p*-cuménylglyoxylique brut, obtenu comme je l'ai dit précédemment, par un excès d'aniline, de chauffer tant qu'il se dégage du gaz carbonique et de l'eau, puis d'éliminer l'aniline par distillation dans le vide. On dissout le résidu du ballon dans de l'acide sulfurique à 25 0/0, et l'on chauffe quelque temps au bain-marie. On dilue le mélange de deux fois son volume d'eau, on extrait avec de l'éther, qui, après distillation, laisse l'aldéhyde. Il suffit de rectifier cette dernière sous pression réduite pour l'avoir pure. Le rendement est voisin de la théorie.

L'aldéhyde a été identifiée comme précédemment.

En définitive, on obtient aisément, par cette méthode, 1 kilogr. d'aldéhyde *p*-cuminique pure à partir de 1 kilogr. d'alcool isopropylique industriel (petrohol), ce qui en abaisse tellement le prix de revient qu'il est permis d'espérer que l'aldéhyde naturelle disparaîtra devant le produit synthétique.

(Faculté des Sciences de Clermond-Ferrand,
Laboratoire de M. le Doyen Chavastelon.)

N° 127. — Sur la transposition hydrobenzoïnique. 2e partie (1). Etude de l'anisyl-phénylglycol symétrique. (p-méthoxy-hydrobenzoïne),

par MM. A. OREKHOFF et M. TIFFENEAU.

(22.8.1925.)

La déshydratation d'une hydrobenzoïne, c'est-à-dire d'un glycol aromatique bisecondaire, peut théoriquement se faire de deux manières suivant que l'un des oxhydryles s'élimine soit avec l'hydrogène du *carbone* voisin (« déshydratation vinylique »), soit avec l'hydrogène de l'*oxhydryle* voisin (« déshydratation pinacolique »).

Dans le premier cas, il y a formation de cétone sans transposition (I), dans le deuxième cas, il se produit une transposition hydrobenzoïque, avec formation d'aldéhyde (II).

(I) R-CH(OH)—C(H)(R)(OH) → R-CH=C(R)(OH) → $R-CH^2-CO-R$

(II) R-CH(OH)—CH(R)(H)O → R-CH-CH-R (O) → (R)(R)>CH-CHO

(1) Première partie. Etude de l'hydranisoïne. Voir *Bull. Soc. Ch.* (4), 1923, t. 33, 1832.

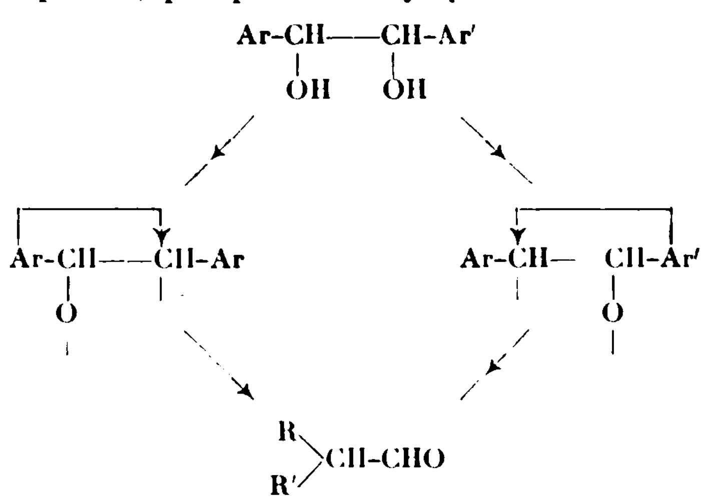
De ces deux modes possibles, le second seul a été jusqu'ici observé en série cyclique : jamais le mode de déshydratation vinylique n'a été constaté dans cette série, alors qu'il est la règle en série acyclique.

Toutefois, les hydrobenzoïnes étudiées jusqu'à présent ne comprenaient que des hydrobenzoïnes *symétriques* c'est-à-dire des glycols bisecondaires dont les deux substituants sont identiques Ar-CHOH-CHOH-Ar.

Il était donc très intéressant d'examiner le cas des hydrobenzoïnes dissymétriques dont les deux radicaux substituants sont différents Ar-CHOH-CHOH-Ar'.

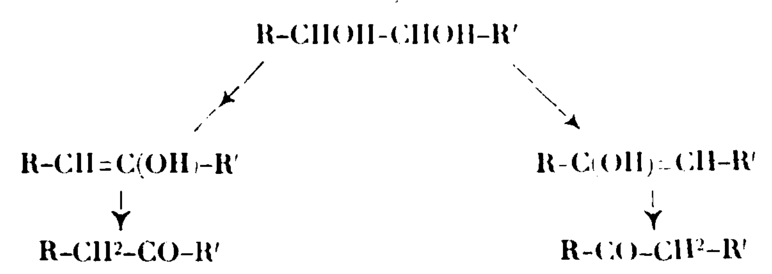
Dans ce cas le nombre des possibilités réactionnelles est augmenté, du moins en ce qui concerne la déshydratation vinylique.

La déshydratation pinacolique d'un tel glycol aboutit toujours au même produit, quel que soit l'oxhydryle éliminé :



Ainsi cette réaction ne nous permet-elle pas de comparer les deux radicaux Ar et Ar' tant au point de vue de leur capacité affinitaire qu'au point de vue de leur aptitude migratrice.

C'est donc seulement en ce qui concerne la déshydratation *vinylique* que l'étude des hydrobenzoïnes à substitution inégale est intéressante ; dans ce cas, il n'est pas indifférent que ce soit l'un ou l'autre des deux oxhydryles qui s'élimine, car pour chacun d'eux il y aura formation d'une des deux cetones isomères :



Si, par conséquent, la *déshydratation « pinacolique »* des hydro-

benzoïnes dissymétriques ne présente pas un intérêt considérable, par contre, la *déshydratation « vinylique »*, si toutefois on parvient à la réaliser, peut nous permettre de nous rendre compte de la stabilité relative des deux oxhydryles secondaires.

D'autre part, comme l'oxhydryle le moins stable est évidemment celui qui se trouve placé à côté du radical à plus grande capacité affinitaire, nous avons là un moyen de comparer entre eux les divers radicaux au point de vue de leur capacité affinitaire.

Ces considérations nous ont amenés à étudier la *p*-méthoxyhydrobenzoïne $CH^3O.C^6H^4.CHOH.CHOH.C^6H^5$, c'est-à-dire une hydrobenzoïne du type ci-dessus, dans laquelle R est un phényle et R' un anisyle.

La valeur relative de la capacité affinitaire de ces deux radicaux a déjà été étudiée par des méthodes tout à fait différentes, mais il nous a paru néanmoins utile de la déterminer à l'aide d'une réaction de déshydratation, de façon à vérifier la justesse des considérations théoriques qui ont été émises à cette occasion (1).

A la vérité, il était impossible de prévoir *a priori* quelle marche prendrait la réaction de déshydratation, car aucune hydrobenzoïne du type dissymétrique n'avait fait jusqu'ici l'objet d'une étude expérimentale.

Pour réaliser la synthèse de la *p*-méthoxyhydrobenzoïne nous sommes partis de l'anisylphényléthylène symétrique (*p*-méthoxystilbène) $CH^3O.C^6H^4.CH{=}CH.C^6H^5$ qui s'obtient facilement par déshydratation (2) de l'anisyl-benzylcarbinol $CH^3O.C^6H^4.CH(OH)-CH^2-C^6H^5$.

Le dibromure de ce stilbène, chauffé avec de l'acétate de soude en milieu acétique donne un mélange de deux acétates stéréoisomères qui conduisent, par hydrolyse, à deux glycols isomères, fusibles respectivement à 134-135° et à 111-112 (3). Ces isomères sont vraisemblablement les deux racémiques prévus par la théorie pour les glycols du type R-CHOH-CHOH-R'.

La déshydratation par SO^4H^2 à 20 0/0 de ces glycols, qui se comportent d'ailleurs d'une façon tout à fait identique, nous a donné un produit complexe dont nous avons réussi à isoler deux corps bien définis; l'un cristallisé, fusible à 98-99° qui s'est montré identique à la *p*-méthoxy-désoxybenzoïne $CH^3O.C^6H^4.CH^2.CO.C^6H^5$

(1) Le moyen le plus sûr et le plus simple pour comparer les capacités affinitaires de deux radicaux à l'aide d'une réaction transpositrice consisterait dans l'étude de la déshydratation d'une pinacone dissymétrique, comme l'ont fait par exemple Meerwein et Nybergh. Or, dans le cas qui nous intéresse, cette voie nous a conduits à un échec par suite des difficultés expérimentales que nous avons rencontrées dans la synthèse du glycol $(C^6H^5)^2C(OH).C(OH)(C^6H^4.OCH^3)^2$.

(2) Cette déshydratation ne paraît fournir qu'un seul des deux méthoxystilbènes cis et trans théoriquement possibles.

(3) Les essais de transformation directe du dibromure en glycol n'ont pas donné le résultat cherché; l'acétone aqueuse élimine les 2 atomes de brome avec régénération du méthoxystilbène, tandis que CO^3K^2 élimine 2 molécules d'acide bromhydrique et donne le dérivé acétylénique correspondant $CH^3O-C^6H^4-C{\equiv}C-C^6H^5$ (*p*-méthoxy-tolane).

décrite dans notre précédent mémoire (1), l'autre huileux, combinable au bisulfite et donnant une semicarbazone P. F. 127-128°. L'oxydation chromique le transforme en *p*-méthoxybenzophénone $CH^3O.C^6H^4.CO.C^6H^5$.

L'ensemble des propriétés de ce corps lui assigne incontestablement la formule de l'aldéhyde anisylphénylacétique $(CH^3O.C^6H^4)(C^6H^5)CH\text{-}CHO$.

Nous avons d'ailleurs réalisé la synthèse de ce corps par une seconde voie; en faisant réagir la potasse sèche sur l'iodhydrine dérivée de l'anisylphényléthylène dissymétrique, on obtient, à côté d'une forte proportion du dérivé éthylénique régénéré, un corps huileux qui est probablement l'oxyde d'éthylène correspondant. Traité par $NaHSO^3$, ce corps s'isomérise rapidement en aldéhyde qui se combine aussitôt au bisulfite :

$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!\!>\! C(OH)CH^2I \longrightarrow \begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\displaystyle C\text{---}CH^2}{\overset{O}{\diagup\;\diagdown}}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!\!>\! CH\text{-}CHO$$

Le produit, régénéré de la combinaison bisulfitique, s'est montré identique au produit de déshydratation de la *p*-méthoxyhydrobenzoïne : il donne une semicarbazone P. F. 127-128° et l'oxydation chromique le transforme en *p*-méthoxybenzophénone.

La déshydratation de l'anisylphénylglycol symétrique s'est par conséquent produite d'après les deux modes envisagés plus haut : une partie a subi la déshydratation « *pinacolique* » avec formation d'aldéhyde, une autre partie, la déshydratation « *vinylique* » avec formation de cétone sans transposition.

C'est surtout dans ce dernier point que réside l'intérêt de cette réaction ; en effet, des deux modes de déshydratation vinylique théoriquement possibles :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$$

$$\swarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \searrow$$

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}C(OH)C^6H^5 \qquad\qquad CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}COH{=}CH\text{-}C^6H^5$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \qquad\qquad CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

c'est *exclusivement le premier* qui a lieu en réalité; en d'autres termes, l'oxyhydryle placé au voisinage du groupe anisyle est moins stable que celui placé à côté du groupe phényle.

Nous pouvons en conclure immédiatement que la capacité affinitaire de l'anisyle doit être de beaucoup supérieure à celle du phényle, ce qui est en parfait accord avec de nombreux faits connus dans des domaines tout à fait différents.

(1) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1925 (4), t. 37, p. 430.

D'autre part, nous voyons que l'introduction d'une substitution méthoxylée a pour effet de diminuer la tendance de l'oxhydryle qui s'élimine à emprunter l'hydrogène de l'*oxhydryle* voisin et non l'hydrogène du *carbone* voisin.

Tandis que l'hydrobenzoïne donne exclusivement l'aldéhyde diphénylacétique :

$$C^6H^5\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\ C^6H^5 \rightarrow C^6H^5\text{-}\underset{\displaystyle \overset{|}{O}}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{|}{CH}\text{-}C^6H^5 \rightarrow (C^6H^5)^2CH\text{-}CHO$$

son dérivé *p*-méthoxylé subit simultanément les deux genres de déshydratation « pinacolique » et « vinylique ».

Tels sont les résultats qu'on obtient par l'introduction d'une substitution *augmentant* la capacité affinitaire du groupe C^6H^5. Il serait évidemment du plus grand intérêt d'étendre cette étude à une hydrobenzoïne substituée, qui contiendrait un groupement aromatique dont la capacité affinitaire serait *inférieure* à celle du groupe C^6H^5 non substitué par exemple *m*-Cl.C^6H^4– ou *m*-Br.C^6H^4.

Par analogie avec ce qui se passe en série acyclique, on peut supposer que la tendance à la *transposition vinylique*, avec formation de cétone sans transposition, serait dans ce cas encore plus accentuée.

Nous poursuivons l'étude de ce problème en nous adressant à une série d'hydrobenzoïnes contenant des radicaux dont la capacité affinitaire est considérée soit comme *supérieure*, soit comme *inférieure* à celle du phényle non substitué.

Partie expérimentale.

p-Anisyl-benzylcarbinol $CH^3O\text{–}C^6H^4\text{–}CH(OH)\text{–}CH^2\text{–}C^6H^5$.

C. Hell (1), qui a étudié l'action de chlorure de magnésiumbenzyle sur l'aldéhyde anisique, prétend avoir obtenu directement le produit de déshydratation de l'alcool ci-dessus. En opérant d'après le mode indiqué plus loin, nous avons pu isoler l'alcool secondaire.

Dans une solution éthérée de chlorure de magnésiumbenzyle, préparée avec 190 gr. de chlorure de benzyle et 26 gr. de Mg, on laisse couler goutte à goutte 126 gr. d'aldéhyde anisique fraîchement distillée. La réaction est très vive et accompagnée de la formation d'un précipité gris. On chauffe le mélange deux heures au bain-marie. Le lendemain, on décompose, en versant sur de la glace pilée, additionnée de SO^4H^2 dilué. On décante, on épuise les eaux une deuxième fois à l'éther et on sèche les solutions éthérées sur du sulfate de soude.

Le résidu est une huile épaisse qui cristallise rapidement par refroidissement. On laisse cristalliser pendant 24 heures à un endroit frais, on triture la masse avec un peu d'éther de pétrole, on essore et on lave avec un peu d'éther de pétrole froid. On obtient

(1) C. Hell, *D. ch. G.* 1904, t. 37, p. 457.

ainsi environ 200 gr. (soit 88 0/0 de la théorie) de carbinol sensiblement pur. Celui-ci se présente sous la forme de fines aiguilles incolores, très solubles dans la plupart des dissolvants usuels, à l'exception de l'éther de pétrole. Il cristallise dans ce dernier dissolvant en fines aiguilles P. F. 57-58°.

Analyse. — Subst., 0gr,2193; CO^2, 0gr,5358; H^2O, 0gr,1390; — Calculé pour $C^{15}H^{16}O^2$, C 0/0, 78,94; H 0/0, 7,01 — Trouvé : C 0/0, 79,07; N 0/0, 7,09.

Les eaux-mères provenant de l'essorage du carbinol, sont soumise à l'entraînement à la vapeur, pour éliminer le dibenzyle formé. Le résidu non entraîné est directement transformé en méthoxystilbène comme il est indiqué ci-après.

p-Methoxystilbène. (Anisyl-phényléthylène sym.)

CH^3O-C^6H^4-CH=CH-C^6H^5.

Le méthoxystilbène s'obtient facilement par l'action de divers agents déshydratants sur l'alcool décrit ci-dessus.

On chauffe à reflux 200 gr. de carbinol essoré et séché à l'air, avec 500 cc. de SO^4H^2 à 50 0/0 maintenu en légère ébullition. Le produit fond d'abord, mais à mesure que la déshydratation progresse, il commence peu à peu à se solidifier de nouveau.

Après deux heures de chauffage, on verse le tout dans 2 litres d'eau froide, en agitant mécaniquement. Le méthoxystilbène se dépose sous forme d'une masse granuleuse jaune-clair. On essore, on lave soigneusement à l'eau, on sèche et on fait cristalliser dans l'éther acétique chaud (environ 450 ccm.). Le méthoxystilbène se dépose par refroidissement en grosses paillettes brillantes P. F. 135-136° très peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans le benzène, le chloroforme et l'éther acétique. Rendement 120 gr. Les eaux-mères, concentrées par distillation au bain-marie, donnent une seconde cristallisation de 36 gr. de produit, de sorte que le rendement total à partir de 136 gr. d'aldéhyde anisique est 176 gr. soit 84 0/0 de la théorie.

Dibromure du p-méthoxystilbène. $CH^3O.C^6H^4(CHBr)^2C^6H^5$.

On met eu suspension 21 gr. de méthoxystilbène dans 150 ccm. de chloroforme et on ajoute peu à peu, en agitant et en refroidissant s'il y a lieu, 57 ccm. de solution de brome dans le chloroforme (1 ccm. en solution = 0,3 gr. de Br). La décoloration est immédiate et suivie d'un fort dégagement de chaleur; le stilbène se dissout tout d'abord mais le dibromure commence à se déposer presque aussitôt. On laisse reposer une heure, on essore le dibromure formé, on le lave avec un peu de chloroforme et on sèche à l'air.

Rt 30 gr. (81 0/0).

Pour obtenir le dibromure tout à fait pur, on le fait cristalliser dans le benzène ou le toluène chaud, dans lequel il est peu soluble. On obtient ainsi des paillettes brillantes, peu solubles dans l'alcool, l'acétone et le benzène. P. F. 175-176° avec décomposition et déga-

gement de gaz (le dibromure commence à noircir à partir de 150° environ). Les eaux-mères chloroformiques, concentrées par distillation au bain-marie, donnent du dibromure impur et fortement coloré; on peut le purifier par cristallisation dans le benzène.

Analyse. — Subst., 0gr,1985; CO^2, 0gr,3580; H^2O, 0gr,0709. Subst., 0gr,2214; AgBr, 0gr,2264. — Calculé pour $C^{15}H^{14}OBr^2$, C 0/0, 48,64; H 0/0, 3,78; Br 0/0, 43,24. — Trouvé : C 0/0, 48,50; H 0/0, 3,99; Br 0/0, 43,51.

Action de l'acétone aqueuse sur le dibromure du p-méthoxystilbène (Régénération du p-méthoxystilbène).

18gr,5 de dibromure sont mis en suspension dans 100 ccm. d'acétone additionnée de 5 ccm. d'eau. On ajoute 5 gr. de marbre concassé en petits morceaux et on chauffe au bain-marie à reflux. Le dibromure en suspension dans le liquide se dissout peu à peu. Après trois heures de chauffage, on verse dans l'eau: il se forme un abondant précipité blanc, cristallin; la liqueur sent fortement la bromacétone. On essore le produit, on le sèche et on le fait cristalliser dans l'éther acétique chaud. On obtient ainsi des paillettes brillantes, ne contenant pas de brome et fusibles à 134-135°.

Le produit est identique au *p*-méthoxystilbène; un mélange des deux produits fond également à 134-135°. De plus, il donne un dibromure P. F. 175-176° (décomp.) identique au dibromure décrit plus haut.

Action du carbonate de potassium sur le dibromure du p-méthoxystilbène. p-Méthoxytolane (p-anisyl-phénylacétylène)

$$CH^3O-C^6H^4-C\equiv C-C^6H^5.$$

37 gr. de dibromure sont chauffés 4 heures à reflux avec une solution de 37 gr. de CO^3K^2 dans 750 ccm. d'eau maintenu à légère ébullition. Le dibromure se ramollit peu à peu et se transforme finalement en une huile jaune, qui se prend par refroidissement en une masse cristalline. On reprend le produit par l'éther, on sèche sur SO^4Na^2 et on distille le dissolvant. Le résidu est recristallisé dans l'alcool ou dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Fines paillettes incolores. P. F. 89-90°, facilement solubles dans l'éther, le benzène et l'alcool chaud; très peu soluble dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst., 0gr,1428; CO^2, 0gr,5420; H^2O, 0gr,0740. — Trouvé : C 0/0, 86,32; H 0/0, 5,80. — Calculé pour $C^{15}H^{12}O$, C 0/0, 86,54; H 0/0, 5,77.

Ce dérivé acétylénique ne fixe que deux atomes de brome 2gr,08 de produit dissous dans 10 ccm. de chloroforme sont additionnés peu à peu d'une solution chloroformique de brome. Au début, la décoloration est immédiate; elle s'arrête brusquement après l'addition de 1gr,6 de brome (soit 2 atomes). Le dibromure formé se dépose sous forme d'une masse cristalline, qu'on fait cristalliser dans le benzène chaud. P. F. 166-167° (avec décomposition).

Action de la potasse sèche sur l'iodhydrine dérivée de l'anisylphényl-éthylène dissymétrique. Aldéhyde anisylphénylacétique.

$(CH^3O.C^6H^4)(C^6H^5)CH-CHO.$

On transforme 21 gr. d'anisylphényléthylène en iodhydrine d'anisylphénylglycol, comme il a été indiqué dans notre précédent mémoire (1). La solution éthérée de l'iodhydrine est séchée sur $CaCl^2$, filtrée et additionnée peu à peu de 30 gr. de potasse sèche finement pulvérisée (5 mol.). La solution s'échauffe légèrement et se décolore. On laisse en contact pendant plusieurs jours en agitant de temps en temps; on filtre et on lave le précipité plusieurs fois à l'éther. Les solutions éthérées réunis sont concentrées par distillation au bain-marie et agitées avec 150 ccm. d'une solution de bisulfite de soude. L'huile se colore peu à peu en rouge et s'épaissit. Au bout de 24 heures de contact, la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde anisylphénylacétique commence à cristalliser. Après quelques jours de contact, on essore les cristaux et on les lave soigneusement à l'alcool et à l'éther (2). On obtient ainsi 13 gr. (soit 40 0/0 de la quantité théorique) de combinaison bisulfitique sous forme d'une poudre blanche.

Pour régénérer l'aldéhyde, on chauffe la combinaison bisulfitique avec un excès de solution de CO^3Na^2 à 10 0/0 au B.-M. Il se dépose rapidement une huile épaisse qu'on reprend par l'éther. L'aldéhyde reste, après élimination du dissolvant, sous forme d'une huile épaisse, que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser. Elle est insoluble dans l'eau; elle réduit à chaud la liqueur de Fehling et la solution de nitrate d'argent ammoniacal.

Oxydée par l'acide chromique en solution acétique, elle donne l'anisylphénylcétone P. F. 63-64° que nous avons identifiée par comparaison avec un échantillon synthétique.

La *semicarbazone* de l'aldéhyde anisylphénylacétique se forme lentement. On laisse le mélange d'aldéhyde, de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en solution hydro-alcoolique en contact pendant plusieurs jours, on verse dans l'eau et on reprend la masse pâteuse par du benzène chaud. Par évaporation du dissolvant on obtient une masse cristalline qu'on sèche sur une plaque poreuse et qu'on fait cristalliser dans le benzène chaud, additionné d'un peu d'éther de pétrole. On obtient ainsi la semicarbazone sous forme de très petits cristaux blancs P. F. 127-128°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1573$. Azote, $20^{cc},1$ (à 14° et 749 mm.). Calculé pour $C^{16}H^{17}N^3O^2$: N 0/0, 14.84. Trouvé N 0/0, 14.98.

(1) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. Ch.* (4), t. 37, p. 430.

(2) Les solutions alcooliques et éthérées provenant de ce lavage donnent par évaporation une masse cristalline qu'on sèche sur une plaque poreuse et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi des paillettes argentées P. F. 74-75° constituées par de l'anisylphényléthylène régénéré.

p-Méthoxy-hydrobenzoïne $CH^3.O.C^6H^4.CHOH.CHOH.C^6H^5$.

Nous avons déjà signalé dans la partie théorique qu'on obtenait dans l'action de l'acétate de sodium sur le dibromure du *p*-méthoxystilbène, deux diacétates stéréoisomères, qui conduisent à deux hydrobenzoïnes, fusibles respectivement à 111-112° et à 134-135°. Le diacétate de l'hydrobenzoïne fusible à 111-112° est cristallisé; il peut être purifiée par cristallisation dans l'alcool dans lequel il est peu soluble à froid; tandis que celui du second est huileux et très soluble dans ce solvant. La séparation des deux isomères est basée sur une cristallisation fractionnée des diacétates, complétée d'une séparation des glycols par cristallisation dans le benzène.

123 gr. de dibromure du *p*-méthoxystilbène, 125 gr. d'acétate de Na fraîchement fondu et 350 cc. d'acide acétique cristallisable sont chauffés à reflux au bain d'huile à 150-160° pendant 12 heures; on verse la mase chaude dans 3 litres d'eau et on épuise 3 ou 4 fois à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées à la soude diluée, puis à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 et distillées au B.-M. Le résidu huileux cristallise partiellement par refroidissement. Après 24 heures de repos, on triture la masse avec 50 cc. d'alcool, on essore et on lave avec la même quantité d'alcool froid. On obtient ainsi un diacétate cristallisé qu'on sépare par essorage et un diacétate huileux qui est le residu de l'évaporation des eaux-mères alcooliques.

a) *Diacétate cristallisé.* — Ce corps qui fond peu nettement vers 65-75° et que nous n'avons pas cherché à purifier complètement, a été directement soumis à l'hydrolyse. On chauffe le diacétate (le rendement d'une operation est de 60-65 gr.) avec une solution de 55 gr. de KOH dans 500 cc. d'alcool à reflux au B.M. pendant 24 heures. La majeure partie de l'alcool est ensuite distillée au B.-M. et le residu additionné de 500 cc. d'eau. On épuise 5 ou 6 fois à l'éther, on sèche les extraits éthérés sur SO^4Na^2, on distille l'éther au B.-M. et on dissout le résidu dans 100 cc. de benzène chaud. Par refroidissement, le glycol cristallise sous forme de petites aiguilles qui fondent mal vers 105-110°. Rendement : 38 gr. Pour purifier le glycol et le débarrasser d'impuretés résineuses, on le fait cristalliser dans l'eau chaude (environ 4 litres). Par refroidissement de la solution filtrée à chaud, le glycol se dépose en assez longues aiguilles incolores. P. F. 111-112°. Rendement : 31 gr.

Les eaux-mères benzéniques sont évaporées à l'air. On obtient ainsi encore 13 gr. de glycol impur, fortement coloré en jaune; on le sèche sur des plaques poreuses et on le fait cristalliser dans l'eau chaude (environ 1300 cc.). Par refroidissement, on obtient 10 gr. de glycol parfaitement pur et incolore, F. à 111-112°. Une nouvelle cristallisation ne change plus le P. F.

b) *Diacétate huileux.* — Les eaux-mères alcooliques provenant de l'essorage du diacétate cristallisé, sont additionnées d'une solution de 35 gr. de KOH dans 300 cc. d'alcool et chauffés à reflux au B.-M. pendant 12 heures. On chasse ensuite la majeure partie de l'alcool par distillation au B.-M., on ajoute au résidu 300 cc. d'eau et on épuise 5-6 fois à l'éther. L'extrait éthéré est séché sur SO^4Na^2

distillé au B.-M. et le résidu dissous dans 50 cc. de benzène chaud. Par refroidissement, le glycol se dépose sous forme de petites paillettes F. vers 125-128°. Rendement : 11 gr.

Pour purifier ce glycol, on le fait cristalliser dans l'eau chaude (1800 cc. environ) qui laisse toutes les impuretés résineuses. Par refroidissement de la solution, filtrée à chaud, le glycol se dépose sous forme de petites paillettes parfaitement incolores et brillantes P. F. 134-135°. Une nouvelle cristallisation, soit dans l'eau, soit dans le benzène, ne change plus le point de fusion. Rendement 8 gr. Les eaux-mères benzéniques sont évaporées à l'air. Elles donnent environ 10 gr. d'un gylcol impur et coloré. On le fait cristalliser dans l'eau chaude (1000 cc. environ). On obtient ainsi 7 gr. de glycol isomère P. F. 111-112°. Le rendement total est, par conséquent, de 48 gr. de glycol. P. F. 111-112° et de 8 gr. d'isomère P. F. 134-135°. Total = 56 gr. (soit 70 0/0 de la théorie).

p-Méthoxyhydrobenzoïne, P. F. 111-112°.

Ce corps se présente sous forme de fines aiguilles incolores, très solubles dans l'éther, l'alcool et l'acétone, facilement solubles dans le benzène chaud, peu solubles à froid. Chauffé avec de l'eau, le glycol fond et se dissout assez difficilement (1 gr. de glycol demande environ 100 cc. d'eau chaude). SO^4H^2 concentré le dissout avec une coloration rouge violacée.

Analyse. — Subst., 0gr,1458; CO^2 0/0, 0gr,3936; H^2O, 0gr,0863. — Calculé pour $C^{15}H^{16}O^3$: C 0/0, 73.77; H 0/0, 6.56. — Trouvé : C 0/0, 73.75; H 0/0, 6.70.

p-Méthoxyhydrobenzoïne, P. F. 134-135°.

Ce glycol isomère du précédent, cristallise dans l'eau ou dans le benzène en petites paillettes brillantes. Il est beaucoup moins soluble dans les dissolvants usuels que l'isomère (1 gr. de glycol est soluble dans environ 165 cc. d'eau chaude). SO^4H^2 concentré le dissout avec une coloration rouge violacée.

Analyse. — Subst., 0gr,1263; CO^2, 0gr,3407; H^2O, 0gr,0751. — Calculé pour $C^{15}H^{16}O^3$: C 0/0, 73.77; H 0/0, 6.56. — Trouvé : C 0/0, 73.57; H 0/0, 6.65.

Déshydratation de la p-*méthoxyhydrobenzoïne.*

49 gr. de glycol (2/10 mol.) F. à 111-112° (1) sont chauffés à reflux à légère ébullition avec 400 cc. de SO^4H^2 à 20 0/0. Le glycol se ramollit rapidement et se transforme en une huile jaune. Après 2 heures d'ébullition, on laisse refroidir et on reprend à l'éther. La solution éthérée est lavée d'abord à la soude diluée, puis à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 et distillé au B.-M. Il reste une huile épaisse qui cristallise partiellement par refroidissement. Après 24 heures de repos, on triture la masse avec un peu d'éther froid, on essore les cristaux et on les lave avec un peu d'éther.

(1) Le résultat est le même avec le glycol F. à 134-135°.

a) *Partie cristallisée.* — La masse cristalline essorée et séchée sur une plaque poreuse (10 gr. environ) fond à l'état brut vers 96-98°. Elle cristallise dans l'alcool chaud en paillettes brillantes. P. F. 98-99°, identiques à la *p*-méthoxydésoxybenzoïne décrite dans notre précédent mémoire. Un mélange des deux produits n'accuse pas d'abaissement du point de fusion. Pour compléter l'identification, nous avons transformé le produit de déshydratation en oxime. Celle-ci cristallise dans l'alcool en fines aiguilles P. F. 133-134° identiques à l'oxime décrite précédemment.

b) *Partie huileuse.* — La solution éthérée provenant de l'essorage du produit cristallisé et qui contient l'aldéhyde anisylphénylacétique, à côté de matières résineuses, donne par évaporation un résidu huileux.

Pour isoler l'aldéhyde, on traite le produit par un excès de chlorhydate de semicarbazide et d'acétate de soude en solution hydroalcoolique. Après avoir laissé en contact pendant plusieurs jours, on verse dans l'eau et on reprend la masse résineuse déposée par du benzène chaud. La solution benzénique filtrée, donne par évaporation une masse cristalline mélangée de résines. On la triture avec de l'éther de pétrole. On obtient ainsi une poudre cristalline incolore qui fond vers 125-127°. Après une cristallisation dans le benzène additionné d'éther de pétrole la semicarbazone fond à 127-128° et est identique à celle de l'aldéhyde anisylphénylacétique, décrite plus haut. Un mélange des deux produits n'accuse pas d'abaissement du point de fusion.

Hôpital Boucicaut

N° 128. — Sur l'amide phényl-α-oxycrotonique. Un exemple d'éther-oxyde d'hydrate de cétone; par M. J. BOUGAULT.

(5.8.1925.)

Comme l'a montré Fittig (1), l'acide phényl-α-oxycrotonique est susceptible de s'isomériser sous l'action des acides et sous l'action des alcalis en donnant dans chaque cas un acide cétonique. Avec les acides, c'est l'acide benzoylpropionique qui prend naissance :

$$C^6H^5.CH{:}CH.CHOH.CO^2H \longrightarrow C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$$

avec les alcalis, on obtient l'acide benzylpyruvique :

$$C^6H^5.CH{:}CH.CHOH.CO^2H \longrightarrow C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CO^2H$$

En terminant le mémoire où il fait connaître ces résultats, Fittig ajoute que non seulement l'acide phényl α-oxycrotonique se transforme par les alcalis en acide benzylpyruvique, mais son amide est susceptible également de la même transformation sous l'action

(1) *Liebig's Annalen*, 1898, t. 299, p. 28.

du même agent alcalin employé à froid, et donne l'amide benzylpyruvique :

$$C^6H^5.CH{=}CH.CHOH.CO.NH^2 \longrightarrow C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CONH^2$$

Fittig ne s'étend guère sur l'étude de cet amide; il donne seulement son point de fusion et quelques solubilités. Les chiffres d'analyse qu'il rapporte s'accordent d'ailleurs avec la formule proposée.

Mes recherches personnelles m'ayant conduit à répéter ces expériences, j'ai été surpris de trouver des résultats différents de ceux du savant allemand, et singulièrement plus complexes.

Leur examen a abouti à un travail très étendu, d'autant que j'ai été amené à y joindre l'étude de l'action du carbonate de soude, du bicarbonate de soude et de l'ammoniaque sur le même amide phényl-α-oxycrotonique (1).

Ce mémoire sera consacré à l'étude de l'action de la soude. à froid, sur l'amide phényl-α-oxycrotonique.

Partie générale.

Lorsqu'à une solution de soude diluée on ajoute une solution alcoolique d'amide phényl-α-oxycrotonique, et qu'on abandonne le mélange à lui-même, on observe, au bout d'une quinzaine d'heures, un dépôt de cristaux dont la masse va en augmentant pendant au moins 48 heures.

Le produit déposé est le sel de sodium d'un acide amidé auquel j'ai attribué la formule de constitution suivante :

$$\begin{array}{c} C^6H^5.CH^2.CH^2.C(OH).CO^2H \\ | \\ O \\ | \\ C^6H^5.CH^2.CH^2.C(OH).CO.NH^2 \end{array} \qquad (I)$$

qui en fait un acide amidé formé par l'union de deux molécules d'acide benzylpyruvique, soudées entre elles par éthérification entre deux hydroxyles appartenant aux fonctions hydrate de cétone.

L'acide amidé n'est d'ailleurs pas le seul produit formé dans la réaction, mais c'est le plus abondant.

La constitution (I) que j'ai été conduit à lui attribuer, à la suite d'une longue étude, est étayée sur les faits suivants : 1° Elle est d'accord avec le dosage des éléments C, H, N; 2° avec le titrage acidimétrique; 3° l'acide (I) est un acide fort, non déplacé par l'acide acétique, malgré son insolubilité dans l'eau; 4° l'action à chaud des alcalis ou même des carbonates alcalins, produit son hydrolyse totale, en ammoniaque et 2 mol. d'acide benzylpyruvique; 5° ce corps perd facilement 2 mol. d'eau, qui ne sont pas de l'eau de cristallisation, car l'acide obtenu, à la suite de cette déshydratation, est différent de l'acide primitif, en particulier par son

(1) Les résultats de cette étude ont été publiés en partie : *C. R. Ac. des Sciences*, 1912, t. 155, p. 477; *Journ. Pharm. Chim.* (7), 1912, t. 6, p. 337 et 1913, t. 8, p. 295.

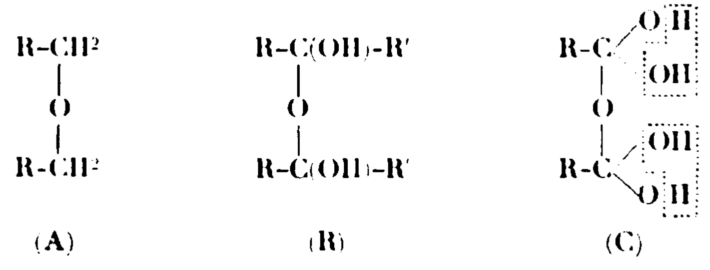
acidité plus faible, puisqu'il est déplacé par l'acide acétique. A ce nouvel acide amidé convient la formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH^2.CH{-}C{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5.CH^2.CH{-}C{-}CO.NH^2 \end{array} \qquad (II)$$

Le dédoublement en ammoniaque et acide benzylpyruvique qui se fait avec la plus grande facilité, montre bien que l'acide (I) dérive de deux molécules d'acide benzylpyruvique; mais on pourrait penser que l'union de ces deux molécules se fait autrement que par l'oxygène, par exemple, par liaison entre deux C ou par l'intermédiaire de l'azote.

Lorsqu'on examine ces hypothèses et qu'on cherche à les concilier avec les propriétés énumérées plus haut, on se heurte à de grosses difficultés et on reconnait que la seule constitution compatible avec les faits est celle exprimée par la formule (I). Elle est d'ailleurs fortement appuyée par les réactions qui vont être examinées.

Avant d'aller plus loin, il est intéressant de faire remarquer que la fonction éther-oxyde d'hydrate de cétone (B) qui figure dans la constitution du composé (I) vient se placer naturellement entre la fonction éther-oxyde d'alcool (A), et la fonction anhydride d'acide (C)



(A) (B) (C)

envisagée comme éther-oxyde de carbérine déshydratée. Or. il se trouve que la résistance à la saponification alcaline justifie cette situation : en effet, tandis que les éthers-oxydes d'alcools sont pratiquement insaponifiables par les alcalis, et les anhydrides d'acides saponifiés avec la plus grande facilité, même par l'eau, l'éther-oxyde d'hydrate de cétone, dont il est question ici, résiste à l'action de l'eau et même des solutions bouillantes d'acétate de soude, mais est saponifié avec la plus grande facilité par les solutions de carbonates alcalins.

Action du permanganate de potassium sur l'acide-amidé (I). *Imide benzylphényléthyloxymaléique.*

La configuration donnée à la formule du composé (I), déjà appuyée par les raisons données plus haut, va se trouver justifiée par les curieuses réactions auxquelles se prête le groupement éther-oxyde d'hydrate de cétone.

L'une d'elles, celles du permanganate de potassium en liqueur acide, conduit à un résultat très inattendu.

Effectuée dans les conditions précisées (v. Partie expérimentale), elle donne avec de très bons rendements un imide (P. F. 120°) ayant la constitution ci-dessous :

$C^6H^5.CH^2.C$——CO

| ╲ ╲

| O NH (IV)

| ╱ ╱

$C^6H^5.CH^2.CH^2.C$——CO

Partant d'un composé en $C^{20}H^{23}NO^6$, on arrive ainsi à un composé en $C^{19}H^{17}NO^3$, c'est-à-dire qu'il y a eu perte de CO^2, de H^2O et de H^4, cet hydrogène ayant été oxydé par le permanganate. On remarque en outre, en comparant les constitutions (I) et (IV) qu'il s'est établi une liaison entre carbones et que l'O qui relie les deux chaînes carbonées, a changé un de ses points d'appui.

Ces changements de liaison, la formation d'une fonction imide dans ces conditions expérimentales, sont tout à fait inattendus et paraissent de prime abord peu vraisemblables. Ils sont cependant fortement appuyés par les faits suivants :

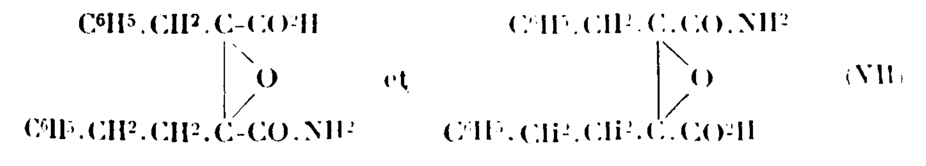
1° la fonction imide est prouvée : *a*) par le caractère faiblement acide de la molécule ; *b*) par le fait que le composé peut être éthérifié au moyen de son dérivé potassé ; l'éther méthylique qui peut être ainsi formé, étant saponifié par la potasse donne exclusivement, comme produit gazeux alcalin, de la monométhylamine sans trace d'ammoniaque ; l'hydrogène acide de la molécule est donc attaché à l'azote ;

2° Cet imide va nous donner par hydratation ménagée, d'abord un acide-amidé par fixation d'une molécule d'eau ; puis par une nouvelle hydratation, un acide bibasique avec dégagement d'ammoniaque ;

3° L'ébullition prolongée de cet imide avec la soude diluée donne, outre l'ammoniaque, un mélange d'acide benzylpyruvique et d'acide phénylpropionique ; ce qui s'accorde très bien avec la formule proposée.

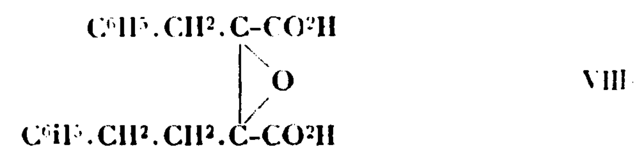
Hydratation de l'imide benzylphényléthyloxymaléique.

L'imide (IV) est soluble à chaud dans les solutions aqueuses de carbonate de sodium, mais se dépose par refroidissement. Si on maintient l'action de la chaleur pendant un temps suffisant, le retour à la température du laboratoire n'occasionne plus de précipitation : il y a eu hydratation et formation, par ouverture de la chaîne imide, d'un ou peut-être de deux acides-amidés répondant aux formules suivantes :



L'acide que j'ai obtenu fond à 170° et paraît être formé d'un seul composant; il ne m'a pas été possible de décider laquelle des deux formules doit lui être attribuée.

Cet acide-amidé, hydrolysé par ébullition avec la soude aqueuse, perd de l'ammoniaque et donne l'acide bibasique correspondant (VIII) fondant à 204°.



Cet acide est obtenu plus facilement à l'état pur en utilisant, pour la saponification, l'acide chlorhydrique en milieu acétique. On obtient ainsi, en même temps que l'acide bibasique qui forme la majeure partie du produit de la réaction, un peu d'imide (IV) engendré par la réaction inverse, la déshydratation : la proportion d'imide formée est d'ailleurs toujours faible.

Il est à remarquer que cet acide bibasique (VIII) résiste très bien à l'action de la soude diluée à l'ébullition, tandis que, comme il a été dit, l'imide de cet acide bibasique est dédoublé, dans les mêmes conditions, en ammoniaque, acide phénylpropionique et acide benzylpyruvique.

Anhydrides dérivés de l'acide benzylphényléthyloxymaléique (VIII).

L'acide bibasique (VIII), chauffé 15 min. au B.-M. bouillant avec un excès d'anhydride acétique, donne un anhydride, qu'on peut appeler anhydride normal (IX), car, sous l'action des alcalis, il

$$C^6H^5.CH^2.C\text{——}CO$$
$$O \quad O \qquad (IX)$$
$$C^6H^5.CH^2.CH^2.C\text{——}CO$$

reproduit l'acide générateur. Cet anhydride fond à 104°.

Mais si l'on fait bouillir la solution de l'acide (VIII) dans un excès d'anhydride acétique, pendant 3 heures au réfrigérant à reflux, on obtient un autre anhydride, fondant à 75°, et très différent du précédent par toutes ses propriétés.

Tout d'abord, il est soluble dans les solutions alcalines, et même après ébullition de telles solutions, leur acidulation par l'acide chlorhydrique, régénère l'anhydride fondant à 75° et non l'acide bibasique attendu.

On peut cependant obtenir, à l'état cristallisé, le sel de sodium de l'acide bibasique auquel correspond cet anhydride, mais l'acide lui-même est instable, et dès qu'il est libéré de son sel, il se déshydrate pour reproduire l'anhydride.

Il faut noter, en outre, que cet anhydride est lui-même acide, très peu, à la manière d'un phénol. C'est ainsi que j'en ai préparé un éther méthylique, fondant à 53°, qui par saponification a reproduit, pour la plus grande partie, l'anhydride primitif.

Pour répondre à ces propriétés curieuses, j'ai proposé pour cet anhydride anormal, l'une des deux formules (X) ou (XI), sans qu'il soit possible jusqu'ici de décider entre elles.

$$(X)\quad \begin{array}{l} C^6H^5.CH{=}C\text{———}CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \\ C^6H^5.CH^2.CH^2.C(OH){-}CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^5.CH^2{-}C(OH){-}CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \\ C^6H^5.CH^2.CH{=}C\text{———}CO \end{array}\quad (XI)$$

Ces formules mettent en évidence le caractère acide de l'anhydride. Elles s'accordent bien également avec le passage facile de l'anhydride à l'acide benzylphényléthylsuccinique :

$$\begin{array}{r} C^6H^5.CH^2.CH{-}CO^2H \\ | \quad\qquad \\ C^6H^5.CH^2.CH^2.CH{-}CO^2H \end{array} \qquad (XII)$$

Ce passage s'effectue aisément par réduction au moyen de l'amalgame de sodium.

Il y a lieu de noter ici que l'acide bibasique (VIII) d'où provient l'anhydride, n'est pas réductible par le même agent, ce qui s'ajoute aux autres particularités de l'anhydride (X) ou (XI), pour accentuer la différence profonde existant dans la constitution de ce corps et de son générateur.

L'ammoniaque réagit à froid sur l'anhydride (X ou XI) pour donner l'imide correspondant (P. F. 122°).

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH{=}C\text{———}CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH \\ C^6H^5.CH^2.CH^2.C(OH){-}CO \end{array} \qquad \text{ou} \qquad \begin{array}{l} C^6H^5.CH^2.C(OH){-}CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH \\ C^6H^5.CH^2.CH{=}C\text{———}CO \end{array}$$

Ce corps est isomère de l'imide (IV) et fond presque au même point. Traité par la soude aqueuse, il dégage de l'ammoniaque et régénère l'anhydride (X ou XI), au moins pour la plus grande partie.

L'action de l'ammoniaque exercée à chaud donne, outre l'imide fondant à 122°, un corps fondant à 154° et qui diffère du précédent, au point de vue de la composition centésimale, par une seule molécule d'eau. Je ne l'ai que peu étudié.

Il suit de ce qui vient d'être exposé que l'acide-amidé (I), auquel j'ai été conduit à attribuer la fonction *éther-oxyde d'hydrate de cétone*, présente des réactions spéciales, inattendues, qui ne peuvent être expliquées que par une particularité de structure, et cette particularité est exprimée précisément par le groupement *éther-oxyde d'hydrate de cétone.*

On voit que l'oxygène de ce groupement joue un rôle capital dans ces réactions curieuses, aussi bien dans la formation de l'imide (IV) par l'action du permanganate de potassium sur l'acide-amidé (I), que dans la formation de l'anhydride anormal (X ou XI) dérivé de l'acide bibasique (VIII).

Il semble qu'il soit fort difficile, pour ne pas dire impossible, de rendre compte de pareilles transformations par une formule de constitution différente, en particulier en rattachant, dans l'acide-amidé (I), les deux chaînes benzylpyruviques par les carbones ou par l'atome d'azote.

D'ailleurs la formule adoptée reçoit une justification de grande valeur du fait que j'ai confirmé par la synthèse la formule de l'acide benzylphényléthylsuccinique (XII), terme de la série des transformations réalisées à partir de l'acide-amidé éther-oxyde d'hydrate de cétone (I).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide amidé à fonction éther-oxyde d'hydrate de cétone $C^{20}H^{23}NO^5$.

$$\begin{array}{c} C^6H^5.CH^2.CH^2.C(OH).CO^2H \\ | \\ O \\ | \\ C^6H^5.CH^2.CH^2.C(OH).CO.NH^2 \end{array} \qquad (I)$$

Ce corps s'obtient par action de la soude à froid sur l'amide phényl-α-oxycrotonique $C^6H^5.CH{=}CH.CHOH.CO.NH^2$.

Préparation. — On dissout à l'aide d'une douce chaleur 30 gr. d'amide phényl-α-oxycrotonique dans 80 cc. d'alcool à 90° et on verse la solution chaude peu à peu, en agitant et en refroidissant, dans un mélange de 50 cc. de lessive de soude (D = 1,33) et 200 cc. d'eau.

On perçoit aussitôt une odeur d'ammoniaque mais il ne se fait aucun précipité immédiat.

Le dépôt commence seulement après 13 à 15 heures et se continue pendant 48 heures. Au bout de ce temps, on décante la liqueur surnageant que l'on rejette. On délaie les cristaux dans de l'eau additionnée d'acide acétique jusqu'à acidité nette à la phtaléine, on essore à la trompe, et on répète deux fois encore le lavage à l'eau et l'essorage.

On fait sécher à l'air libre; le rendement est d'environ 20 à 22 gr.

Le produit obtenu est le sel de soude de l'acide-amidé cherché. Ce sel est très peu soluble dans l'eau (1 pour 200 environ), plus soluble dans l'eau chaude. L'acide acétique n'en déplace pas l'acide, ce qui arrive seulement avec un acide fort comme l'acide chlorhydrique.

Pour effectuer cette séparation, il n'est pas avantageux de dissoudre le sel dans l'eau à cause de sa faible solubilité. On le dissout dans un mélange d'eau et d'acétone, puis on ajoute l'acide chlorhydrique en quantité suffisante. Voici un exemple: à 50 gr. de sel de sodium on ajoute 200 cc. d'acétone et 25 cc. d'acide chlorhydrique (D = 1,17) dilués dans 150 cc. d'eau. La solution est parfaite. On abandonne à l'évaporation à l'air libre; l'acétone se volatilise et l'acide-amidé cristallise.

Cet acide est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, très soluble dans l'acétone, peu dans l'éther, insoluble dans le benzène. Il possède une saveur amère analogue à celle de la caféine.

Son point de fusion ne peut être déterminé à cause de sa facile déshydratation. Même à 100° il perd déjà de l'eau, quoique lentement. Quand on élève sa température progressivement avec lenteur, il peut atteindre 220° sans fondre. Toutefois si on le plonge brusquement dans un bain chauffé à 180°, il fond instantanément avec dégagement de vapeur d'eau suivi d'une solidification presque instantanée; la température continuant à s'élever, il fond de nouveau entre 220 et 230°. Il est soluble dans les solutions étendues de soude et de carbonate de soude et n'en est pas déplacé par l'acide acétique.

Le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote a donné les chiffres suivants : Trouvé : C 0/0, 64.69; H 0/0, 6.21; N 0/0, 3.83. — Calculé pour $C^{20}H^{23}NO^{6}$: C 0/0, 64.34; H 0/0, 6.17; N 0/0, 3.75.

Le dosage du sodium dans le sel correspondant a donné : Na 0/0, 5.52. — Calculé pour $C^{20}H^{22}NO^{6}Na$: Na 0/0, 5.57.

Comme je l'ai indiqué dans la Partie générale, l'acide-amidé (I) se décompose facilement, à l'ébullition, par les solutions alcalines : soude libre ou carbonate de soude. Le dégagement d'ammoniaque se fait très rapidement; quand il a cessé on acidule par l'acide chlorhydrique et on épuise à l'éther. Celui-ci évaporé abandonne l'acide benzylpyruvique :

$$C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH^{2}.CO.CO^{2}H$$

fondant à 48°, et cristallisant en grandes lamelles caractéristiques.

L'ammoniaque produit d'abord le même dédoublement, puis intervient une réaction plus compliquée résultant de l'action de l'ammoniaque sur l'acide benzylpyruvique formé en premier lieu; il a production de phénylpropionylbenzylamine :

$$\begin{array}{l} C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH^{2}.CH.CONH^{2} \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad NH.CO.CH^{2}.CH^{2}.C^{6}H^{5} \end{array}$$

et de l'acide correspondant à cet amide (1).

Acide-amidé $C^{20}H^{19}NO^{4}$.

$$\begin{array}{c} C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH{=}C.CO^{2}H \\ | \\ O \\ | \\ C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH{=}C.CONH^{2} \end{array} \qquad (II)$$

Ce corps résulte de la déshydratation de l'acide-amidé (I) étudié précédemment.

On l'obtient très facilement en abandonnant pendant plusieurs jours à l'étuve à 100°, l'acide-amidé (I). Comme la déshydratation n'est jamais complète et qu'il reste toujours un peu du composé (I), on sépare l'acide-amidé cherché en profitant de son insolubilité dans l'acétone qui au contraire dissout facilement l'acide amidé (I).

Le composé (II) se présente en petits cristaux blancs fondant à 230°, doués d'une saveur amère.

(1) Voir à ce sujet une note dans ce *Bulletin* [4], 1921, t. 29, p. 51.

Il est insoluble dans l'eau, le chloroforme, le benzène, l'éther; peu soluble dans l'acétone, l'alcool froid et l'acide acétique, plus soluble à chaud.

Il se dissout dans les solutions étendues de soude et de carbonate de soude et en est reprécipité par l'acide acétique.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : Trouvé : C 0/0, 71.42; H 0/0, 5.51; N 0/0, 4.40. — Calculé pour $C^{20}H^{19}NO^{4}$: C 0/0, 71.22; H 0/0, 5.63; N 0/0, 4,16.

Lorsqu'on porte ce corps à l'ébullition avec une solution de soude, on observe un dégagement d'ammoniaque et on trouve dans la solution uniquement de l'acide benzylpyruvique; la décomposition est la même que celle de l'acide amidé (I).

Diamide $C^{20}H^{24}O^{5}N^{2}$.

On obtient un diamide de cette formule dans la même action de la soude étendue sur l'amide phényl-α-oxycrotonique qui fournit l'acide amidé (I); le nouveau composé n'est d'ailleurs autre chose que l'amide de (I) et possède la constitution suivante :

$$\begin{array}{c} C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH^{2}.C(OH).CONH^{2} \\ | \\ O \\ | \\ C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH^{2}.C(OH).CONH^{2} \end{array} \qquad (III)$$

Préparation. — On procède un peu différemment que pour la préparation de l'acide amidé (I) :

20 gr. d'amide phényl-α-oxycrotonique sont dissous à l'ébullition dans 200 cc. d'eau. On ajoute 15 cc. de lessive de soude (D = 1,33) et on refroidit rapidement de manière à ramener la solution à la température du laboratoire. Au bout d'une demi-heure, le mélange se prend en masse; on laisse encore en contact 4 heures. On acidule alors par l'acide acétique, on essore à la trompe et on lave à l'eau.

Le produit recueilli est un mélange du diamide et du sel de soude de l'acide amidé (I).

Pour en éliminer l'acide amidé, on commence par le libérer de son sel de soude au moyen de l'acide chlorhydrique dilué. Puis on traite le résidu insoluble par l'acétone qui dissout abondamment l'acide amidé et très peu le diamide.

Le diamide se présente en cristaux blancs fondant à 198°, il possède une saveur amère. Il est très peu soluble dans l'éther et dans l'acétone, un peu plus soluble dans l'alcool froid, assez soluble à chaud.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : Trouvé : C 0/0, 64.72; H 0/0, 6.57; N 0/0, 7.45. — Calculé pour $C^{20}H^{24}N^{2}O^{5}$: C 0/0, 64.52; H 0/0, 6.45; N 0/0, 7.53.

Traité par une solution aqueuse de soude ou de carbonate de soude, le diamide se décompose, comme l'acide amidé, en ammoniaque et acide benzylpyruvique.

Imide de l'acide benzylphényléthyloxymaléique.

$$
\begin{array}{l}
C^6H^5.CH^2.C-CO \\
\quad\quad\quad O \diagup | \diagdown NH \quad\quad (IV) \\
C^6H^5.CH^2.CH^2.C-CO
\end{array}
$$

Ce composé s'obtient par l'action du permanganate de potassium au milieu acide sur l'acide-amidé (I).

Préparation. — On dissout 30 gr. du sel de soude de l'acide amidé (I) dans 1 litre d'eau bouillante. La température étant ramenée à 80° environ, on ajoute 10 gr. de permanganate de potassium dissous dans 200 cc. d'eau chaude. Le mélange est additionné peu à peu de 30 cc. acide acétique.

Il se sépare une couche huileuse emprisonnant de l'oxyde de manganèse précipité.

On ajoute du bisulfite de soude et on agite vivement avec addition d'un peu de benzine, qui facilite l'émulsion du produit huileux et par suite la réduction et la dissolution de l'oxyde de manganèse.

En versant le tout dans une capsule et laissant la benzine s'évaporer à l'air libre, le produit cherché cristallise.

On le sépare et le purifie par dissolution dans la benzine bouillante, dans laquelle il est peu soluble à froid. Rendement 20 gr.

Le produit pur est en aiguilles blanches fondant à 120°. Insoluble dans l'eau, il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone. Peu soluble à froid dans le benzène, il s'y dissout bien à l'ébullition, aussi ce dissolvant se prête-t-il particulièrement bien à sa purification.

Il possède une saveur amère qui se développe lentement.

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants : Trouvé : C 0/0, 74.79; H 0/0, 6,28; N 0/0, 4.21. — Calculé pour $C^{19}H^{17}O^3N$: C 0/0, 74.26; H 0/0, 5,53; N 0/0, 4.56.

L'imide se dissout à chaud dans les solutions de carbonate de soude et précipite, inaltéré, dans la liqueur refroidie. Mais si on maintient l'action de la chaleur, l'imide s'hydrate peu à peu et passe à l'état d'acide-amidé qui reste dissous même à froid.

Si l'on maintient à l'ébullition la solution de l'imide dans la soude étendue, on observe une décomposition en ammoniaque, acide benzylpyruvique et acide phénylpropionique.

Voici les détails de cette expérience.

Dans un mélange de 12 cc. lessive de soude et 120 cc. d'eau, on dissout 4 gr. de l'imide. On maintient à l'ébullition avec réfrigérant à reflux pendant 6 heures; l'ammoniaque se dégage. On acidule par l'acide chlorhydrique; le précipité sirupeux, qui est un mélange d'acide benzylpyruvique et d'acide phénylpropionique est dissous dans le bisulfite de soude et la solution trouble épuisée à l'éther.

Le bisulfite de soude retient l'acide benzylpyruvique et par

acidalatioa chlorhydrique, la combinaison bisalfitique de cet acide cristallise non immédiatement, mais assez rapidement (1).

L'acide phénylpropionique reste partiellement en solution dans l'éther et partiellement dans la solution bisulfitique, d'où on l'extrait par épuisement à l'éther après acidulation chlorhydrique à froid.

L'obtention de ces deux acides :

$$C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CO^2H \quad \text{ac. benzylpyruvique}$$

$$\text{et} \quad C^6H^5.CH^2.CH^2.CO^2H \quad \text{ac. benzylpropionique}$$

dans la décomposition de l'imide confirme sa formule.

Dans ma première communication (2) sur ce sujet, j'avais donné à ce corps une formule différente, plus vraisemblable à priori, la suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH^2.CH^2.C-CO \\ \quad O \quad | \quad NH \\ C^6H^5.CH^2.CH^2.C-CO \end{array} \qquad (V)$$

qui est l'homologue supérieur de la formule maintenant adoptée. Mon erreur tient à ce que les proportions de C, H, N dans les deux formules sont assez peu différentes et mes analyses s'accordant aussi bien avec l'une ou l'autre des deux formules, j'avais choisi celle qui me paraissait la plus probable. L'étude des produits de dédoublement m'a fait adopter définitivement la formule (IV).

Éther méthylique de l'imide benzylphényléthyloxymaléique.

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH^2C-CO \\ \quad O \quad | \quad NCH^3 \\ C^6H^5.CH^2.CH^2.C-CO \end{array} \qquad (VI)$$

Ce corps s'obtient sans difficulté par une des méthodes habituelles d'éthérification.

Préparation. — 1 gr. d'imide (IV) est dissous dans 2 cc. d'alcool méthylique; on ajoute 1 gtte de solution alcoolique de phtaléine et de la potasse dissoute dans l'alcool méthylique, jusqu'à virage au rose très net. On additionne enfin d'un excès d'iodure de méthyle (1 gr.) et on chauffe en tube scellé au B.-M. bouillant pendant 2 heures.

En chassant l'alcool au B.-M. et reprenant par l'eau, le résidu cristallise bientôt.

L'éther méthylique ainsi obtenu est formé de cristaux incolores, très soluble dans l'éther et benzène; on le purifie par cristallisation

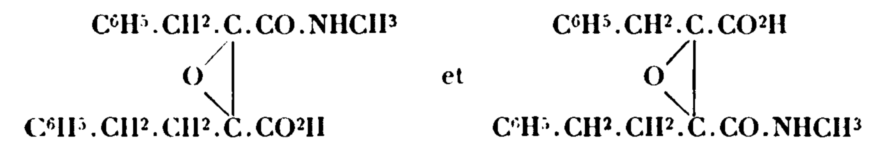
(1) Voir pour cette combinaison : *Journ. de Pharm. et Chim.* [7], t. 6, p. 339; 1912.

(2) *C. R.*, t. 156; p. 555; 1913.

dans l'alcool à 60° dans lequel il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

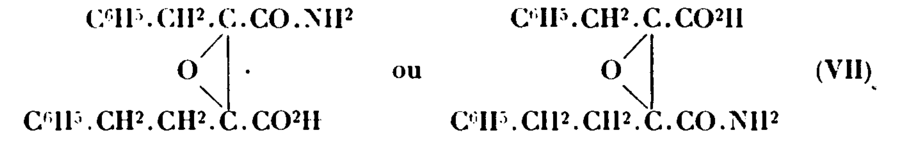
Il fond à 86°.

Lorsqu'on traite cet éther par le carbonate de soude en solution hydroalcoolique, on observe une hydratation, sans départ de méthylamine en quantité sensible, et on obtient deux acides fondant à 175° et 150°, qui doivent correspondre aux deux formules :



Je n'ai pas poursuivi leur étude; mais j'ai constaté que l'ébullition avec la soude étendue les décompose en donnant un acide bibasique fondant à 204° que nous retrouverons plus loin (acide VIII) et un gaz à odeur ammoniacale qui, recueilli dans l'acide chlorhydrique, donne un sel soluble dans l'alcool absolu, très hygroscopique, précipitant en blanc jaunâtre, par l'iodomercurate de potassium, et non en brun comme le ferait l'ammoniaque : ce gaz ne peut être que de la méthylamine.

Acide amidé benzylphényléthyloxymaléique.



Cet acide s'obtient par hydrolyse partielle de l'imide précédent.

Préparation. — On dissout 1gr,989 d'imide dans 40 cc. d'eau et 2gr,040 de carbonate de soude cristallisé à l'aide d'une douce chaleur. Si l'on refroidit aussitôt après la dissolution, on constate la précipitation presque totale de l'imide simplement dissous. Pour provoquer son hydrolyse, on continue le chauffage au B.-M. bouillant jusqu'à ce que le liquide refroidi reste limpide, même si on le dilue avec de l'eau.

Pendant l'opération, il ne se dégage que des traces d'ammoniaque.

On acidule alors par l'acide chlorhydrique; le précipité a un aspect cotonneux, il se rétracte rapidement par l'action de l'agitateur en une masse pâteuse. L'addition de benzine facilite la cristallisation.

Le précipité séché pèse 2gr,070; cette augmentation de poids s'accorde avec la fixation d'eau.

Propriétés. — L'acide amidé, ainsi obtenu, fond à 170° avec dégagement gazeux. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther (1 0/0 environ), insoluble dans le benzène.

Le titrage acidimétrique, en présence de phtaléine, a donné un poids moléculaire de 324 (théorie pour $C^{19}H^{19}NO^4 = 325$).

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants : Trouvé : C 0/0, 70.08; H 0/0, 6.28; N 0/0, 3.97. — Calculé pour $C^{19}H^{17}NO^{4}$: C 0/0, 70.15; H 0/0, 5,84; N 0/0, 4.30.

Les sels alcalins de cet acide sont solubles dans l'eau; l'acide en est précipité par l'acide acétique, mais partiellement.

Traité par la soude diluée et à l'ébullition, l'acide amidé (VII) dégage de l'ammoniaque pour donner l'acide bibasique correspondant. Mais le départ d'ammoniaque est lent et la réaction complexe, il se forme en outre de l'acide benzylpyruvique.

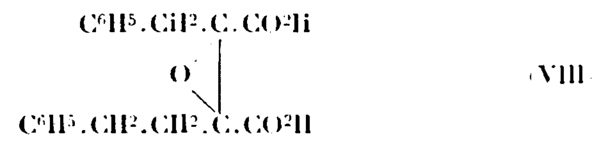
L'acide chlorhydrique conduit à de meilleurs rendements en acide bibasique.

Éther méthylique de l'acide amidé (VII). — On l'obtient sans difficulté par réaction de l'iodure de méthyle sur le sel de sodium de l'acide amidé (VII), le tout dissous dans l'alcool méthylique et chauffé 1 heure en tube scellé au B.-M. bouillant.

Après avoir chassé l'alcool méthylique, on reprend par une solution de carbonate de soude; le produit insoluble est neutre, et fond à 154°, c'est l'éther méthylique cherché.

Il est insoluble dans le benzène, peu soluble à froid dans l'éther et l'acétone.

Acide benzylphényléthyloxymaléique.



Préparation. — On dissout 35 gr. de l'acide amidé précédent dans 120 cc. d'acide acétique à la température du B.-M. bouillant; on ajoute 60 cc. d'acide chlorhydrique (D = 1,17) et 60 cc. d'eau. On maintient le tout au B.-M. pendant 3 heures.

On laisse refroidir et on essore le précipité d'acide bibasique, qui a pris naissance par hydrolyse de l'acide amidé.

Les eaux-mères, additionnées d'eau, abandonnent un mélange du même acide avec l'imide correspondant. L'action de l'acide chlorhydrique s'est donc effectuée dans les deux directions : elle a été à la fois hydratante pour donner l'acide bibasique, et déshydratante, avec retour à l'imide. Cette deuxième réaction n'intéresse guère que 10 0/0 du produit.

Propriétés. — L'acide benzylphényléthyloxymaléique se présente en cristaux incolores, fondant à 204°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, insoluble dans le chloroforme et le benzène, soluble dans l'alcool et l'acétone.

Le titrage acidimétrique a donné 331 pour le poids moléculaire (théorie 326).

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : Trouvé : C 0/0, 69.59; H 0/0, 6.11. — Calculé pour $C^{19}H^{18}O^{5}$: C 0/0, 69.93; H 0/0, 5.52.

La solution au centième du sel de sodium de cet acide précipite par l'azotate d'argent, l'acétate n. de plomb, le chlorure de baryum, le chlorure de calcium, le sulfate de magnésie.

Le sel de sodium est très peu soluble dans l'alcool.

Chauffé à l'ébullition pendant 5 heures avec de la lessive de soude diluée au 10e, l'acide benzylphényléthyloxymaléique ne fournit pas trace d'acide benzylpyruvique; on le trouve à peu près totalement inaltéré. Cette résistance est à opposer à la décomposition subie dans les mêmes conditions par l'imide de cet acide (v. plus haut).

Éther diméthylique de l'acide benzylphényléthyloxymaléique.

Cet éther se prépare en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le sel de sodium de l'acide bibasique. le tout dissous dans l'alcool méthylique.

Le produit obtenu est cristalllisé; il fond à 74°. Il est bien soluble dans l'alcool et dans l'éther; par saponillcation il régénère l'acide générateur fondant à 201°.

Action de l'anhydride acétique sur l'acide benzylphényléthyloxymaléique.

Soumis à l'action de l'anhydride acétique, l'acide benzylphényléthyloxymaléique fournit deux anhydrides isomères, mais de propriétés très différentes; j'ai été conduit à leur attribuer les formules (IX) et (X).

```
                C6H5.CH2.C——CO                C6H5.CH=C———CO
                        /|    \                      /|    \
(IX)                   O |     O                    O |     O      (X)
                        \|    /                      \|    /
         C6H5.CH2.CH2.C——CO        C6H5.CH2.CH2.C(OH)-CO
```

Le composé (IX) est l'anhydride normal de l'acide benzylphényléthyloxymaléique. On l'obtient en traitant l'acide bibasique par 8 à 10 fois son poids d'anhydride acétique au B.-M. bouillant pendant 15'. On précipite par l'eau et on fait cristalliser en dissolvant le produit dans très peu d'éther et ajoutant peu à peu de l'éther de pétrole.

L'anhydride, ainsi obtenu, fond à 104°; traité par les alcalis dilués il régénère l'acide bibasique dont il provient.

Le composé (X) qu'on pourrait représenter aussi par la formule (XI) (il ne m'a pas été possible jusqu'ici de décider entre ces

```
              C6H5.CH2.C(OH)-CO
                       |      \
                       |       O          (XI)
                       |      /
      C6H5.CH2.CH=C————CO
```

deux formules) s'obtient dans les mêmes conditions que le précédent, sauf qu'on porte la solution de l'acide bibasique dans l'anhydride acétique à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 3 heures. On précipite ensuite par l'eau.

Le produit cristallisé est purifié par dissolution à chaud dans

10 vol. d'alcool à 90°; par refroidissement on obtient de belles aiguilles incolores fondant à 75°.

Il est insoluble dans l'eau et dans les solutions froides de carbonates alcalins, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther, très soluble dans le benzène et le chloroforme.

L'analyse élémentaire a donné : Trouvé : C 0/0, 74.06; H 0/0, 5.46. — Calculé pour $C^{19}H^{16}O^{4}$: C 0/0, 74.02; H 0/0, 5.19.

Cet anhydride, qui ne se dissout pas à froid dans les solutions de carbonate de soude, s'y dissout lentement à l'ébullition. Il est également difficilement soluble dans les solutions étendues d'alcalis caustiques; dans les solutions chaudes et concentrées il se dissout rapidement. Dans tous les cas, l'acidulation de ses solutions alcalines reproduit l'anhydride et non l'acide bibasique qu'on pourrait attendre. Toutefois si l'acide bibasique correspondant à cet anhydre est très instable, on peut préparer son sel de sodium. A cet effet, on dissout à chaud 5 gr. d'anhydride dans 20 cc. de lessive de soude additionnée de 25 cc. d'eau, et on laisse cristalliser.

Les cristaux déposés contiennent bien la quantité de soude correspondant au sel disodique, mais l'acidulation par l'acide chlorhydrique en régénère l'anhydride, comme nous l'avons dit plus haut. On voit par là que l'anhydride fondant à 75° ne correspond pas à l'acide benzylphényléthyloxymaléique qui l'a fourni.

Il présente encore une autre réaction qui l'en éloigne; tandis que l'acide bibasique (VIII), traité par l'amalgame de sodium n'est pas modifié, l'anhydride (X ou XI) est réduit et transformé en acide benzylphényléthylsuccinique (P. F. 170°).

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH^2.CH.CO^2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5.CH^2.CH^2.CH.CO^2H \end{array} \qquad (XII)$$

Ajoutons encore que l'anhydride (X ou XI) est normalement acide, mais sans ouvrir sa chaîne par hydratation; son acidité est faible, comparable à celle d'un phénol, non titrable en présence de phtaléine. Elle est cependant nettement accusée par la formation d'éthers. J'ai préparé l'éther méthylique, en ajoutant à l'anhydride une molécule de potasse, une molécule d'iodure de méthyle, le tout en solution dans l'alcool méthylique, et chauffant 1 heure en tube scellé au B.-M. bouillant.

J'ai obtenu ainsi un éther fondant à 53°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et surtout dans l'éther; par saponification alcaline il régénère, pour la plus grande partie, l'anhydride qui a servi à le préparer :

L'analyse élémentaire a donné : Trouvé : C 0/0, 74.23; H 0/0, 6.79. — Calculé pour $C^{19}H^{15}(CH^3)O^4$: C 0/0, 74.53; H 0/0, 5.59.

Acide benzylphényléthylsuccinique (P. F. 170°).

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH^2.CH.CO^2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5.CH^2.CH^2.CH.CO^2H \end{array} \qquad (XII)$$

Préparation. — Dans une capsule de porcelaine chauffée sur un

-M. à l'ébullition, on met 5 gr. d'anhydride benzylphényléthyl-xymaléique fondant à 75° et 100 cc. d'eau. On ajoute peu à peu e l'amalgame de sodium à 4 0/0, en saturant par l'acide acétique soude qui prend naissance et remplaçant au fur et à mesure eau évaporée. On emploie un excès d'amalgame soit la quantité orrespoudant à H^8.

On précipite par l'acide chlorhydrique; le précipité sirupeux est edissous dans une solution froide de bicarbonate de soude; on gite avec de l'éther à deux reprises pour séparer la partie non cide. On décante la couche aqueuse, on l'acidule par l'acide ılorhydrique; l'acide séparé est recristallisé dans la benzine ouillante.

L'acide obtenu fond à 170°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, ısoluble dans la benzine froide.

Son sel de calcium est assez soluble dans l'eau. Le titrage acidi-étrique a donné un poids moléculaire de 314 calculé pour un acide ibasique (théorie 312).

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants : Trouvé : C 0/0, 72.38; H 0/0, 7,16. — Calculé pour $C^{19}H^{20}O^4$: C 0/0, 73.08; I 0/0, 6.41.

Action de l'ammoniaque sur l'anhydride benzylphényléthyloxymaleique fondant à 75°.

L'ammoniaque agissant sur l'anhydride (X ou XI) peut donner naissance à deux composés azotés : l'un fondant à 122° qui représente l'indice correspondant à l'anhydride, soit (XII) ou (XIII)

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH=C\text{———}CO \\ \qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\qquad NH \\ \qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\quad \diagup \\ C^6H^5.CH^2.CH^2.C(OH)\text{—}CO \\ \qquad\qquad (XII) \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} C^6H^5.CH^2.C(OH)\text{—}CO \\ \qquad\qquad\quad |\qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\quad |\qquad\qquad NH \\ \qquad\qquad\quad |\qquad\quad \diagup \\ C^6H^5.CH^2.CH=C\text{———}CO \\ \qquad\qquad (XIII) \end{array}$$

suivant la formule acceptée pour l'anhydride, l'autre fondant à 154°, paraît d'après les résultats analytiques contenir une molécule d'eau de moins que le précédent.

Je m'occuperai surtout du premier.

Préparation. — La préparation en est des plus simples : on dissout 15 gr. de l'anhydride (X ou XI) dans 50 cc. d'ammoniaque et 100 cc. d'eau. La solution se fait par simple agitation à froid. Peu après commence une cristallisation en fines aiguilles. Au bout de 8 jours, on essore le dépôt, on en obtient 9 gr. que l'on dissout à l'ébullition dans 90 cc. d'alcool à 90°; le refroidissement abandonne 8 gr. d'un produit blanc à reflet verdâtre.

Ce corps fond à 122°. Il a la même composition centésimale et sensiblement le même point de fusion que l'imide benzylphényléthyloxymaléique, mais il en est nettement différent, comme le montrent l'étude de ses propriétés et aussi l'abaissement du point de fusion du mélange des deux corps (au-dessous de 100°).

Ce nouvel imide est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid (1 0/0 environ), soluble dans l'éther.

Il se dissout à chaud dans les solutions de carbonate de soude et à froid dans la soude diluée. Cette dissolution est en réalité une décomposition, avec dégagement d'ammoniaque et régénération de l'anhydride (P. F. 75°), tout au moins pour la plus grande partie.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : Trouvé C 0/0, 74.32; H 0/0, 5,48; N 0/0, 5.17. — Calculé pour $C^{19}H^{1}$[illegible]NO : C 0/0, 74.26; H 0/0, 5.53; N 0/0, 4.56.

N° 129. — Sur la préparation des bromo-nitro-naphtalènes isonucléaires par déshydrogénation des dérivés correspondants de la tétraline (1); par MM. V. VESELÝ et L. K. CHUDOŽILOV.

(23.7.1925).

Dans une communication du premier de nous, avec collaboration de M. K. Dvorák (2), il a été montré que l'on peut arriver au dinitro-1.2- et au dinitro-1.3-naphtalène à partir des tétralines dinitrées correspondantes. La déshydrogénation repose sur le principe suivant : En faisant agir 2 mol. de brome sur 1 mol. de dinitrotétraline aux environs de 100°, il se forme un dérivé dibromé sur le noyau alicyclique qui. par un chauffage ultérieur à 160-180°, perd de nouveau 2 mol. de HBr avec formation de dinitronaphtalène :

C^4H^8 (NO², NO², 5, 6, 7, 8) → $C^4H^6Br^2$ (NO², NO²) → (NO², NO²)

Indépendamment et à notre insu, J. v. Braun, E. Hahn et J. Seemann (3) avaient employé la même voie pour la transformation de l'α- et de la β-nitrotétraline en nitronaphtalènes correspondants.

Cette déshydrogénation s'effectuant avec une grande netteté dans le cas de la tétraline mono- et dinitrée. nous avons essayé si l'on pourrait utiliser la même réaction pour l'obtention soit du trinitro-1.2.4-naphtalène, soit d'autres dérivés du naphtalène polysubstitué au même noyau.

Quant à la trinitrotétraline. nous avons été trompés dans notre attente, car elle ne se laisse pas déshydrogéner par cette voie. Par action du brome à 100°, il se forme, il est vrai, un produit dibromé au noyau alicyclique, car la réaction est suivie d'un vif dégagement de HBr. cependant, lorsqu'on élève ensuite la température afin d'éliminer les deux autres molécules de HBr, la réaction se passe

(1) Ce mémoire a été présenté le 14 mai 1925 à la « Masarykova Akademie Práce » à Prague et publié en tchèque dans les « Chemické Listy », 1925, p. 260.

(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 319.

(3) *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 1687.

entement, et le produit formé demeure liquide, sans montrer de tendance à la solidification. Toutefois, dans la déshydrogénation des bromo-nitro-tétralines, cette réaction s'effectue nettement. Nous avons réussi, même en partant de quantités relativement petites, à préparer tous les bromo-nitro-naphtalènes isonucléaires possibles, ainsi que le bromo-1-dinitro-2.4- et le bromo-2-dinitro-1.3-naphtalène.

Les bromo-nitro-tétralines initiales ont été préparées à partir des nitramines correspondantes, par substitution du brome au groupe aminogène. Quant aux amino-nitro-tétralines, elles ont été obtenues suivant les indications de G. Schroeter (1), à l'exception du dérivé amino-5-nitro-6 que nous avons préparé à partir de la dinitro-5.6-tétraline par action de NH^3 sous forte pression :

H^2 NO^2 / H^2 NO^2 / H^2 / H^2 → H^2 NH^2 / H^2 NO^2 / H^2 / H^2

Les deux amino-tétralines qui nous servaient de matière première ont été obtenues par la réduction sélective du mélange de 5- et de 6-nitrotétraline suivant la méthode indiquée dans notre communication antérieure (2).

Deux des bromo-dinitro-tétralines isonucléaires ont été obtenues antérieurement par Morgan, Micklethwait et Winfield (3), et cela par dinitration de la tétraline monobromée en 5 et en 6. Nous pouvons compléter, resp. corriger, cette observation de la manière suivante : le corps que ces auteurs ont obtenu en dinitrant la bromo-5-tétraline, et pour lequel ils ont trouvé le p. f. de 91°, est identique à la bromo-5-dinitro-6.8-tétraline (I), fondant à 94° et que nous avons préparée en remplaçant dans la dinitramine correspondante le groupe NH^2 par le brome ; le dérivé dinitré de la bromo-6-tétraline, par contre, auquel les auteurs anglais attribuent le p. f. de 105-106°, représente la bromo-6-dinitro-5.7-tétraline (II) impure. En répétant cette préparation, nous sommes arrivés, il est vrai, à un corps fondant également à 106°, toutefois, son point de fusion se laisse élever par recristallisation, jusqu'à 135°, et on obtient enfin un produit pur et identique à la bromo-6-dinitro-5.7-tétraline préparée à partir de la dinitramine correspondante :

I : H^2 Br / H^2 NO^2 / H^2 / H^2 NO^2 — II : H^2 NO^2 / H^2 Br / H^2 NO^2 / H^2

En outre, il nous a semblé intéressant de rechercher la réactivité

(1) *Ann. Chem.*, t. **426**, p. 60-74.
(2) *R. tr. ch. P.-B.*, 1925, t. **44**, p. 352.
(3) *Chem. Soc.*, 1905, t. **87**, p. 747.

des atomes de brome placés dans nos deux bromo-dinitro-tétralines et dans les deux bromo-dinitro-naphtalènes correspondants. Dans la série benzénique, une telle comparaison a été faite par W. Borsche et D. Bantscheff (1) qui ont mis en parallèle la mobilité de l'atome de chlore placé dans le chloro-2-dinitro-1.3-benzène avec celui du chloro-1-dinitro-2.4-benzène. Ces auteurs purent constater que l'halogène du chloro-2-dinitro-1.3-benzène, quoique très réactif, réagit sur l'éther acetylacétique sodé bien plus lentement que le chlore de l'isomère dinitré en 2.4; en outre, la différente manière de se comporter vis-à-vis de l'éther acétylacétique a été utilisée par les mêmes auteurs dans la séparation de ces deux corps.

Dans la série naphtalénique, c'est surtout l'halogène du chloro-1-dinitro-2.4-naphtalène qui présente une réactivité remarquable. Ce corps a été décrit par F. Ullmann et W. Bruck (2). Chauffé avec de la soude aqueuse, il donne le naphtol correspondant; par introduction de gaz ammoniac dans la solution bouillante dans l'alcool amylique, il fournit l'amine respective, etc. L'atome de chlore placé dans ce corps, réagit de même avec une grande netteté sur le malonate et sur l'acétylacétate d'éthyle sodé. Ce dernier fait a permis à l'un de nous, en collaboration avec M. I. Pastak, de préparer le méthyl-1-dinitro-2.4-naphtalène, inabordable jusqu'ici (3).

Il était donc à supposer que l'halogène placé dans nos deux bromodinitro-tétralines, ainsi que dans les deux dérivés correspondants du naphtalène, présenteront également une réactivité considérable. Cependant, nous avons pu constater que le brome de la bromo-5-dinitro-6.8- et de la bromo-6-dinitro-5.7-tétraline n'agit pas du tout sur le malonate d'éthyle sodé. Quant au bromo-2-dinitro-1.3-naphtalène, cette réaction ne se passe que très lentement, en sorte qu'elle ne peut pas être utilisée pour l'introduction d'une chaîne latérale dans le noyau naphtalénique.

Partie expérimentale.

Nitro-5-bromo-6-tétraline. — Nous avons employé comme matière première la nitro-5-amine-6, préparée d'après Schroeter (4), à savoir, par une réduction sélective du dérivé dinitré en 5.6, au moyen de $SnCl^2$. Le rendement en nitramine brute était de 36-40 0/0 de la quantité théorique. 5 gr. de nitramine sont dissous dans 16 gr. d'acide acetique anhydre et mis en présence de 40 gr. d'acide sulfurique dilué (1 vol. : 1 vol.) et d'un peu de glace. La solution, limpide au début, se transforme, par le refroidissement à basse température, en une pâte cristalline de sulfate; on diazote par 8 cc. d'une solution de $NaNO^2$ à 25 0/0. L'excès d'acide azoteux est éliminé par addition d'urée. La solution diazoïque est versée sur du bromure cuivreux (5 gr. de $CuSO^4$, 15 gr. de KBr, 1,5 de

(1) *Ann. Chem.*, 1911, t. **379**, p. 152.
(2) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 3932.
(3) Voir le mémoire suivant.
(4) *Loc. cit.*, p. 68.

Cu). La réaction terminée, le produit est essoré, extrait par ébullition avec 5 p. d'alcool, et la solution est décolorée au noir animal. Elle abandonne des cristaux fusibles à 91-94°. Rendement 5gr,5. Le corps est peu soluble dans l'alcool, plus facilement dans le benzène. Il est assez difficile de le purifier par recristallisation, et l'on atteint bien plus vite ce but en soumettant le produit à une distillation dans le vide; la portion principale passe, sous 13-15 mm., entre 162 et 185° (température du bain d'huile 210-215°). On obtient ainsi 2gr,6 de nitro-5-bromo-6-tétraline qui, recristallisée dans l'alcool ou dans le benzène, fond à 101-102°.

Dosage de brome — Calculé pour $C^{10}H^{10}NO^2Br$: Br 0/0, 31.22. — Poids de substance, 0gr,1879; poids de AgBr, 0gr,1433. — Trouvé : Br 0/0, 30.81.

Déshydrogénation de la nitro-5-bromo-6-tétraline. — 1 gr. de nitro-bromo-tétraline, placé dans un tube à essai et plongé dans un bain-marie bouillant, est traité goutte à goutte par 2 gr. de brome. Lorsque le dégagement de HBr cesse, on transfère le tube dans un bain d'huile, et on porte la température peu à peu jusqu'à 200°. Au bout de 1 heure environ, l'élimination de la seconde molécule de HBr est terminée. Le produit de réaction est dissous dans l'alcool et la solution est décolorée au noir animal. Elle abandonne un produit qui, après une nouvelle recristallisation, forme des aiguilles brun clair, fondant à 99-100°. Ce corps est identique au nitro-1-bromo-2-naphtalène, préparé par le premier de nous à partir de la nitro-1-naphtylamine-2, par substitution du brome au groupe aminogène (1); le mélange de ces deux corps ne présente pas de dépression du point de fusion, tandis que notre produit de déshydrogénation mêlé à la nitro-5-bromo-6-tétraline initiale fond à 83-84°.

Amino-5-nitro-6-tétraline. — On introduit dans un flacon de Lintner 5 gr. de dinitro-5.6-tétraline et 50 cc. d'ammoniaque alcoolique. On plonge le flacon dans un bain-marie et on chauffe pendant 18-20 heures à l'ébullition. On éloigne ensuite l'alcool par distillation et on soumet le résidu à l'entraînement à la vapeur d'eau. Il passe lentement une huile qui se solidifie bientôt en aiguilles jaunes. Recristallisé dans l'alcool, le produit fond à 80-81°, sans être toutefois parfaitement pur; rendement 25-30 0/0. Afin de purifier la substance, on la dissout dans l'éther et on la précipite sous forme de chlorhydrate, en dirigeant dans la solution un courant de HCl sec. Par addition d'eau, on met la base en liberté, puis on la recristallise dans l'alcool. Elle représente l'amino-5-nitro-6-tétraline pure, fusible à 87-88° et identique au produit de Schroeter (2).

Bromo-5-nitro-6-tétraline. — On dissout l'amino-5-nitro-6-tétraline dans H^2SO^4 étendu avec le tiers de son volume d'eau et on diazote par $NaNO^2$. La solution du diazoïque est versée sur CuBr et le mélange est porté peu à peu à 50°. Il se dépose un produit demi-solide qui est essoré et dissous dans l'alcool. Après évaporation de l'alcool, on distille avec de la vapeur d'eau le résidu légèrement alcalinisé. Le produit étant difficilement entraînable avec la vapeur,

(1) *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 138.
(2) *Loc. cit.*, p. 62.

cette opération est assez pénible. On obtient une substance cristalline qui, après cristallisation dans l'alcool, est en petites aiguilles jaunes, bien facilement solubles dans ce dissolvant et fusibles à 50-51°,5.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2NBr$: N 0/0, 5.47. — Poids de substance, 20mgr,628; volume d'N, 1cc,04; T., 20°; P., 737mm,5; soit 0/0, 5.56.

Déshydrogénation de la bromo-5-nitro-6-tétraline. — 0gr,7 de bromo-nitrotétraline sont déshydrogénés au moyen de 1gr,4 de brome, de la façon décrite ci-dessus. Le produit de réaction est cristallisé dans l'alcool avec décoloration au noir animal. On arrive d'abord à des cristaux fusibles à 93-95° dont le point de fusion atteint, après plusieurs cristallisations, 98-99°. Nous avons obtenu le même corps en partant de l'amino-1-nitro-2-naphtalène, par substitution d'un atome de brome au groupe aminogène.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^6NO^2Br$: N 0/0, 5.56. — Poids de substance, 22mgr,685; volume d'N, 1cc,19; T., 22°; P., 737 mm.; soit 0/0, 5.68.

Bromo-6-nitro-7-tétraline. — L'amino-6-nitro-7-dérivé de départ a été préparé d'après Schroeter (1) : 2 gr. de nitramine sont dissous dans 21 gr. de H^2SO^4 dilué par son volume d'eau, et la solution refroidie est diazotée par 4cc,1 d'une solution de $NaNO^2$ à 25 0/0. On ajoute un peu d'urée, et on verse la solution diazoïque sur CuBr. Le produit déposé, noir au début, se transforme par chauffage en une masse rouge, demi-solide; par entraînement avec de la vapeur d'eau, on obtient une huile qui, après refroidissement, se prend en cristaux. Le produit est cristallisé dans l'alcool méthylique avec décoloration au noir animal. On arrive ainsi à isoler 1 gr. de bromo-nitro-tétraline fusible à 50-51°.

Dosage de brome. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2NBr$: Br 0/0, 31.22. — Poids de substance, 0gr,1091; poids de AgBr, 0gr,0796. — Trouvé : Br 0/0, 31.05.

Déshydrogénation de la bromo-6-nitro-7-tétraline. — 0gr,8 de bromo-nitro-tétraline sont déshydrogénés par du brome. Le produit obtenu est recristallisé dans l'alcool méthylique; il forme de petites aiguilles brunâtres, fondant à 82-83°, très facilement solubles dans les alcools méthylique et éthylique. L'analyse nous a confirmé qu'il s'agit d'un bromo-nitronaphtalène.

Dosage de brome. — Calculé pour $C^{10}H^6O^2NBr$: Br 0/0, 31.80. — Poids de substance, 0gr,1944; poids de AgBr, 0gr,1446. — Trouvé : Br 0/0, 31.65.

Bromo-5-nitro-7-tétraline. — 2 gr. d'amino-5-nitro-7-tétraline fusible à 78° et préparé d'après Schroeter (2) sont dissous à chaud dans 25 cc. d'acide acétique anhydre, et additionnés de 25 cc. de H^2SO^4 dilué avec son volume d'eau. On ajoute, après refroidissement, quelques morceaux de glace, et on diazote avec de $NaNO^2$. La solution limpide est mise en présence d'urée, après quoi elle est versée sur CuBr. Il se dépose une masse épaisse, cristalline, de couleur foncée qui, après quelque temps, se solidifie en partie, en

(1) *Loc. cit.*, p. 65.
(2) *Loc. cit.*, p. 64.

prenant une teinte brun chocolat. Le produit est essoré et extrait par ébullition avec 150 cc. d'alcool. La solution filtrée abondonne de cristaux bruns qui, après une nouvelle cristallisation, fondent à 106-106°,5. Rendement, 1g,9.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2NBr$: N 0/0, 5.47. — Poids de substance, 27mgr,495; volume d'N, 1cc,324; T. 22°; P., 744 mm.: soit 0/0, 5.32.

Déshydrogénation de la bromo-5-nitro-7-tétraline. — 1 gr. de substance est déshydrogéné par 2 gr. de brome. Le produit de réaction est dissous dans l'alcool et la solution est décolorée au noir animal; elle sépare des cristaux fusibles à 128–129°. Le bromo-1-nitro-3-naphtalène, ainsi obtenu, est identique au corps préparé à partir de la nitramine correspondante (1), en remplaçant le groupe NH^2 par le brome. Au reste, ce bromo-nitro-naphtalène a été préparé antérieurement par Liebermann (2), et cela, en éliminant le NH^2 du bromo-4-nitro-2-amino-1-naphtalène. Cet auteur donne le point de fusion de 131-132°.

Nitro-5-bromo-7-tétraline. — La nitro-5-acétamino-7-tétraline initiale a été obtenue, d'après les indications de Schroeter (3), par nitration de l'acétamino-6-tétraline en milieu sulfurique : 4gr,4 d'acétonitramine ont été saponifiés par 50 cc. de H^2SO^4 à 25 0/0 par un chauffage de 1 h. 1/4 sur une toile métallique. Après refroidissement, on ajoute 60 cc. de H^2SO^4 à 50 0/0, et la solution de nitramine ainsi obtenue est directement soumise à la diazotation par 5cc,5 d'une solution de $NaNO^2$ à 25 0/0. Par action de CuBr, la solution diazoïque laisse déposer une masse goudronneuse. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, avec décoloration au noir animal, on parvient à obtenir la nitro-bromo-tetraline à l'état solide, parfaitement pur; elle est en cristaux jaunes, fusibles à 76–76°,5, assez facilement solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique anhydre chaud.

Dosage de brome. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2NBr$: Br 0/0, 31.22. — Poids de substance, 0gr,1479; poids de AgBr, 0gr,1057. — Trouvé : Br 0/0, 30.69.

Déshydrogénation de la nitro-5-bromo-7-tétraline. — Cette opération a été effectuée sur 1 gr. de substance; le produit a été recristallisé dans l'alcool. La réaction a fourni 0gr,4 de nitro-1-bromo-3-naphtalène, fondant à 97–98°. Nous avons obtenu le même corps en substituant, dans la nitro-1-naphtylamine-3 le brome au groupe NH^2.

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^{6}O^2NBr$: N 0/0, 5.56; Br 0/0, 31.80. — Poids de substance, 19mgr,3525; volume d'N, 1 cc.; T., 22°; P., 758 mm. — Poids de substance, 0gr,1754; poids de AgBr, 0gr,1292. — Trouvé : N 0/0, 5.65; Br 0/0, 31.34.

Nitro-5-bromo-8-tétraline. — 2 gr. de nitro-5-amino-8-tétraline, préparée d'après Schroeter (4), sont dissous dans 30 gr. de H^2SO^4

(1) VESELY et DVORAK, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 328.
(2) *Ann. Chem.*, 1876, t. 183, p. 262.
(3) *Loc. cit.*, p. 66.
(4) *Loc. cit.* p. 68.

dilué avec son volume d'eau, et diazotés de la manière usuelle; la solution de diazo est dédoublée par CuBr. Le produit formé est 2 fois cristallisé dans l'alcool méthylique (avec décoloration au noir animal) dans lequel il est très peu soluble. On obtient ainsi 1^{gr},3 de nitro-5-bromo-8-tétraline, fusible à 68-69°.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2NBr$: N 0/0, 5.47. — Poids de substance, 24^{mgr},49; volume d'N, 1^{cc},25; T., 21°; P., 746 mm.; soit 0/0, 5.41.

Par déshydrogénation de cette nitrobromotétraline, on obtient le nitro-1-bromo-4-naphtalène fusible à 85-86° et identique au produit de la nitration du bromo-1-naphtalène, décrit par Jolin (1).

Bromo-5-dinitro-6.8-tétraline. — Nous avons préparé ce corps en partant de l'acétamino-5-dinitro-6.8-tétraline de Schroeter (2). La saponification ainsi que la diazotation ont été opérées comme suit : 5 gr. de dérivé acétylé sont chauffés pendant 2 minutes à 60° en présence de 50 gr. de H^2SO^4 dilué avec 7 gr. d'eau; on laisse reposer pendant 20 minutes et on verse le mélange sur la glace. Il se dépose une substance solide. jaune qui, recristallisée dans l'alcool. fournit 4 gr. d'amine pure, fondant à 184°.

Pour préparer le dérivé bromé, on dissous 4 gr. de cette dinitramine dans 25 gr. d'acide sulfurique anhydre (monohydrate) et on additionne la solution de 4 gr. d'acide nitrososulfurique dans 100 gr. de monohydrate. On ajoute ensuite peu à peu, en refroidissant fortement, 50 gr. de glace. La solution limpide de diazonium est versée sur CuBr. La réaction terminée, on ajoute un peu d'eau. on sépare le produit déposé. et on le cristallise dans l'alcool. Cette dinitro-bromo-tétraline est, selon toute probabilité. identique au produit fondant à 91° et obtenu par Morgan, Micklethwait et Winfield par nitration de la bromo-5-tétraline. Elle est peu soluble dans l'alcool chaud, plus facilement soluble dans le benzène et dans l'acide acétique anhydre. Rendement 60 0/0. Chauffée en solution dans l'éther avec du malonate d'éthyle sodé, elle ne donne pas de produit de condensation.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^{9}O^4N^2Br$: N 0/0, 9.31. — Poids de substance, 8^{mgr},837; volume d'N, 0^{cc},72; T., 20°; P., 744 mm.; soit 0/0, 9.08.

Déshydrogénation de la bromo-5-dinitro-6.8-tétraline. — 0^{gr},5 de dérivé de la tétraline fournit 0^{gr},1 de bromo-1-dinitro-2.4-naphtalène en cristaux rougeâtres, très peu solubles dans l'alcool, fondant à 151-152°.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^5O^4N^2Br$: N 0/0, 9.43. — Poids de substance, 8^{mgr},755; volume d'N, 0^{cc},74; T., 20°; P., 747 mm.; soit 0/0, 9.55.

Bromo-6-dinitro-5.7-tétraline. — La dinitro-acétamine initiale a été préparée d'après Schroeter (3) par nitration de l'acétamino-6-nitro-7-tétraline. La saponification et la diazotation de ce corps ont été effectuées de la façon décrite à propos de l'acétamino-5-dinitro-6.8-tétraline. La solution du diazo fournit, par action de

(1) *Bull. Soc. chim.* (2), t. 28, p. 545.
(2) *Loc. cit.*, p. 74.
(3) *Loc. cit.*, p. 71.

CuBr. un produit qui, après deux cristallisations dans l'alcool, représente la bromo-6-dinitro-5.7-tétraline pure, fondant à 135-136°. Elle est peu soluble dans l'alcool chaud, facilement soluble dans le benzène, dans l'acétone et dans l'acide acétique anhydre. Avec le malonate d'éthyle sodé, elle ne donne pas non plus de produit de condensation.

Dosage de brome. — Calculé pour $C^{10}H^{9}O^{4}N^{2}Br$: Br 0/0, 26.54. — Poids de substance, 0gr,1224; poids de AgBr, 0gr,0750. — Trouvé : Br 0/0, 26.07.

Nous avons préparé le même dérivé par nitration de la nitro-5-bromo-6-tétraline : On fait agir à 30-35° sur 0gr,9 de corps mononitré 1gr,4 de HNO^3 ($d = 1,52$) et 7 gr. d'oléum à 10 0/0 SO^3. Le produit obtenu fond indistinctement à 112-115°; son point de fusion s'élève, après 4 cristallisations dans l'alcool, jusqu'à 135°. Lorsqu'on laisse, dans la nitration, dépasser la température indiquée, il y a scission du noyau hydrogéné avec formation d'un acide.

Nitration du mélange de bromo-5- et bromo-6-tétraline. — La tétraline a été bromurée à 8°, en présence d'iode (1). Le produit obtenu bout. sous 15 mm. à 136-140°; il contient un mélange de la bromo-5- avec la bromo-6-tétraline. La nitration de ce mélange a été effectuée d'après les indications de Morgan, Micklethwait et Winfield : 5 gr. de mélange de deux bromotétralines sont dissous dans 36 gr. de H^2SO^4 concentré et la solution est additionnée de 3gr,5 de HNO^3 et de 7 gr. de H^2SO^4. Le produit de nitration donne, après cristallisation dans l'éther de pétrole, 0gr,8 de cristaux bruts, fusibles à 92-94°. Ils contiennent un peu de corps mononitré que l'on enlève par entraînement par la vapeur d'eau. Le résidu fond, après recristallisation dans l'alcool, à 106°. Les auteurs anglais avaient obtenu, eux aussi, par dinitration de la bromo-6-tétraline, un produit fondant à 105-106°. Toutefois, nous avons pu nous convaincre que leur produit ne représente pas encore un corps pur, et qu'après plusieurs recristallisations son point de fusion s'élève jusqu'à 133-134°, en sorte que cette opération conduit à la bromo-6-dinitro-5.7-tétraline, identique à celle, préparée par les deux autres procédés décrits ci-dessus.

Déshydrogénation de la bromo-6-dinitro-5.7-tétraline. — Le point de fusion de cette bromo-dinitro-tétraline étant considérablement au-dessus de 100°, nous avons effectué la bromuration en présence de quelques gouttes de tétraline. Pour le reste, nous avons procédé comme dans les autres cas. En partant de 2 gr. de dérivé de la tétraline, nous avons obtenu 0gr,5 de bromo-2-dinitro-1-3 naphtalène en aiguilles jaune clair, fondant à 183-184°.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{10}H^{5}O^{4}N^{2}Br$: N 0/0, 9.43. — Poids de substance, 13mgr,685; volume d'N, 1cc,20; T., 21°; P., 733 mm.; soit 0/0, 9.57.

La solution éthérée de ce bromo-dinitro-naphtalène a été chauffée pendant 20 heures, avec la quantité équivalente de malonate d'éthyle sodé La réaction ne se passe que très lentement; elle se manifeste par un faible brunissement de la solution. Après l'éva-

(1) Voir J. v. BRAUN, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 2338.

poration du solvant, il demeure un résidu qui est extrait avec de la lessive de soude diluée. La partie insoluble est formée de 0gr,8 de bromo-dinitro-naphtalène non transformé, alors que le produit de condensation est contenu dans la solution alcaline laquelle abandonne, après acidification, une huile. La quantité de cette dernière a été, dans notre cas, si petite que nous avons dû renoncer à sa purification.

(Laboratoire de Chimie organique
de l'École polytechnique tchèque de Brno, Tchécoslovaquie).

N° 130. — Sur la réactivité des atomes d'hydrogène du groupe méthyle dans le méthyl-1-dinitro-2.4-naphtalène; par MM. V. VESELÝ et I. PASTAK.

(23.7.1925.)

On sait depuis longtemps que les atomes d'hydrogène du méthyle placé dans le noyau de certains toluènes substitués par un ou plusieurs groupes négatifs, présentent une réactivité remarquable. C'est ainsi que certains nitrotoluènes fournissent en présence de potasse alcoolique une série de réactions, comme celle avec l'éther oxalique, avec le nitrite d'amyle, avec les aldéhydes aromatiques, avec la nitroso-diméthyl-aniline, etc.

En outre, on a trouvé que la mobilité de l'hydrogène du méthyle dépend de la position et du nombre des groupes NO^2 présents dans la molécule toluénique, car les nitros n'influent sur le méthyle que lorsque les deux groupes occupent, l'un par rapport à l'autre, les positions ortho ou para. Cette influence s'accentue avec le nombre des groupes NO^2, donc, la réactivité va en croissant de l'*o*-nitrotoluène au para, de celui-ci au dinitro-2.4-toluène, pour atteindre son maximum avec le dérivé trinitré en 2.4.6.

D'après les expériences de F. Ulmann et G. Gschwind (1) les groupes sulfo, les carboxyles et les COH- favorisent également la réactivité du méthyle.

En ce qui concerne la série naphtalénique, une activité analogue de certains groupes méthyles a été observée. Citons à ce sujet les travaux de F. Meyer et T. Oppenheimer (2) et de W. Wislicenus et E. Mundinger (3), dans lesquels il a été trouvé que le méthyle dans le méthyl-1-nitro-4- et dans le méthyl-2-nitro-1-naphtalène réagit avec l'éther oxalique; le même phénomène a été observé par F. Meyer et E. Alken (4), à propos du diméthyl-2.6-nitro-1-naphtalène. Dans tous ces cas le groupe méthyle se trouve sur le même noyau que le groupe nitro, et cela en position ortho ou para.

La réactivité des méthyles dans la série aromatique est d'ailleurs parfaitement analogue à celle des halogènes et de certains groupes aminogènes et oxhydryles situés dans le noyau aromatique; elle

(1) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2291.
(2) *D. ch. G.*, 1916, t. **49**, p. 2138.
(3) *Ann. Chem.*, 1924, t. **436**, p. 62.
(4) *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 2278.

s'accroît également avec le nombre des groupes nitrés placés sur le même noyau.

Nous avons signalé plus haut que parmi les toluènes polynitrés, le trinitro-2.4.6-toluène possède le groupe méthyle le plus réactif. Sa réactivité rappelle la mobilité de l'atome de chlore dans le chlorure de picryle (I).

Dans la série naphtalénique, c'est surtout l'halogène dans le chloro-1-dinitro-2.4-naphtalène (II) qui présente une mobilité particulière. Ce corps a été d'abord préparé par F. Ullmann et W. Bruck (1) à partir de l'oxy-1-dinitro-2.4-naphtalène (jaune de Martius) par action du chlorure d'acide *p*-toluènesulfonique, en présence de diéthylaniline.

Cl | Cl | CH^3
NO^2 (I) NO^2 | (II) NO^2 | (III) NO^2
NO^2 | NO^2 | NO^2

Il était donc à supposer que les atomes d'hydrogène du méthyle dans le méthyl-1-dinitro-2.4-naphtalène (III) présenteraient également une grande mobilité. Ce corps étant inconnu jusqu'ici, nous avons entrepris de le préparer et d'en étudier les propriétés.

Le méthyl-1-naphtalène-dinitré en 2.4 n'est point facilement accessible. Dans la dinitration du méthyl-1-naphtalène (2), il se forme surtout les dérivés nitrés en 4.5 et 4.8, alors qu'aucun autre isomère ne se laisse isoler. Il fallait donc chercher une autre voie pour l'obtention du corps nitré en 2.4. Or, nous avons pu atteindre ce but de la manière suivante :

L'atome d'halogène dans le chlorodinitronaphtalène (2), étant bien labile, réagit nettement avec l'acétylacétate et avec le malonate d'éthyle sodé. La réaction fournit, dans le second cas, le dinitro-2.4-naphtyl-1-malonate (IV) qui, chauffé avec un mélange d'acide acétique et sulfurique subit la saponification et en même temps le dédoublement en acide dinitro-2.4-naphtyl-1-acétique (V). Lorsqu'on chauffe ce dernier au delà de son point de fusion, ou lorsqu'on le traite par la pyridine à froid, il se convertit, avec perte de CO^2, en méthyl-1-dinitro-2.4-naphtalène (III).

$COOC^2H^5$
$CH-COOC^2H^5$ | CH^2COOH
(IV) NO^2 → (V) NO^2
NO^2 | NO^2

Quant à la réactivité des atomes d'hydrogène du groupe méthyle,

(1) *D. ch. G.*, 1908, **41**, p. 3932.

(2) Cette réaction vient d'être étudiée dans notre laboratoire par M. H. Olejnicek

situé dans ce corps, notre attente n'a pas été trompée. Ils réagissent assez facilement avec les aldéhydes aromatiques et avec la nitroso-diméthylaniline. Ces réactions se passent, dans ce cas, bien plus nettement qu'à propos du dinitro-2.4-toluène, mais un peu moins facilement qu'avec le trinitro-2.4.6-toluène.

La condensation avec l'éther oxalique s'effectue également avec assez de facilité. Il se forme un corps insoluble dans les alcalis et qui représente, selon toute probabilité, le dérivé correspondant du tétranitro-dinaphtyl-éthane. L'étude de ce produit n'a pas été poursuivie.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le point de départ de nos essais a été le chloro-1-dinitro-2.4. naphtalène (II), préparé d'après F. Ulmann et W. Bruck. A cette occasion, nous avons trouvé qu'on peut remplacer, dans cette réaction, sans diminuer le rendement, la diéthylaniline par la diméthylaniline.

Ether dinitro-2.4-naphtyl-1-acétylacétique (VI). — On fait agir 5 gr. d'éther acétylacétique sur $0^{gr},8$ de sodium en présence de 40 gr. d'éther absolu; on accélère la réaction en chauffant au bain-marie. La solution, contenant un trouble floconneux, est additionnée de $1^{gr},8$ de chloro-1-dinitro-2.4-naphtalène dans 20 gr. d'ether absolu; chauffé pendant 2 heures à l'ébullition, le mélange devient rouge orangé ; au bout de ce temps, on chasse la majeure partie de l'éther par distillation et on dissout le reste dans la soude tiède ($t = 30^{\circ}$) très diluée. Le dérivé chloré inattaqué et insoluble dans la lessive, est séparé par filtration. Le filtrat alcalin, acidifié par HNO^3 dilué, laisse déposer le produit de la réaction sous forme d'une huile noire qui ne tarde pas à se solidifier en une substance jaune et friable. Recristallisé dans l'alcool, le dérivé acétylacétique constitue des prismes allongés, appartenant au système rhombique. Le corps est bien facilement soluble dans l'éther, dans l'acide acétique anhydre et dans l'acétate d'éthyle; il fond à 131°.

Analyse. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^7N^2$: C 0/0, 55.49; H 0/0, 4.08. — Poids de substance, $0^{gr},1820$; poids de gaz carbonique, $0^{gr},3713$; poids d'eau, $0^{gr},0662$. — Trouvé : C 0/0, 55.62; H 0/0, 4.07.

COCH³
CH—COOC²H⁵ — NO² — VI — NO²
→
CH²—CO—CH³ — NO² — VII — NO²

Dinitro-2.4-naphtyl-1-acétone (VII). — La solution de 1 gr. d'éther dinitro-naphtyl-acétylacétique dans 5 gr. d'acide acétique est chauffée pendant 3 heures à l'ébullition avec 1 gr. de H^2SO^4 étendu de 5 cc. d'eau. Après décoloration au noir animal, la solution refroidie laisse déposer la dinitro-naphtyl-acétone en cristaux

presque incolores; recristallisée dans l'acide acétique, elle fond à 161°, c'est-à-dire à la même température que le méthyl-1-dinitro-2.4-naphtalène; cependant, le mélange de ces deux corps fondant à 126-143°, il est évident que les corps ne sont pas identiques. En précipitant la solution acétique par l'eau, on obtient encore une certaine quantité de cette substance.

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^{10}O^{5}N^{2}$: C 0/0, 56.91; H 0/0, 3.68. — Poids de substance, 0gr,0998; poids de gaz carbonique, 0gr,2085; poids d'eau, 0gr,0385. — Trouvé : C 0/0, 57.00; H 0/0, 4.32.

Quant au dédoublement de notre éther dinitro-naphtyl-acétyl-acétique en acide dinitro-naphtyl-acétique, les expériences entreprises à ce sujet n'ont pas donné de résultats positifs. A cette occasion, nous avons pu constater que cet éther se comporte, vis-à-vis de NH^3, de la même manière que l'éther dinitro-2.6-phényl-1-acétylacétique (1); lorsqu'on dirige dans la solution de l'éther dinitro-naphtyl-acétylacétique dans l'éther anhydre un courant d'ammoniac sec, la solution se colore, il est vrai, en rouge foncé. mais, après évaporation du dissolvant on récupère la substance non transformée. On peut expliquer ce phénomène en admettant qu'il se forme d'abord un produit d'addition qui perd bien facilement NH^3 et reforme le composé initial.

Dinitro-2.4-naphtyl-1-malonate d'éthyle (IV). — Nous avons préparé ce corps de la manière décrite par W. Borsche et D. Rantscheff (2) à propos du dinitro-2.6-phényl-dérivé : on fait agir à froid 4gr,5 de sodium dans 200 gr. d'éther anhydre, sur 32 gr. de malonate d'éthyle. Il se forme un précipité blanc du dérivé sodé, insoluble dans l'éther; on amène la réaction au bout par un chauffage au bain-marie. Lorsque le sodium est complètement entré en solution, on ajoute 36 gr. de chloro-1-dinitro-2.4- naphtalène en suspension dans l'éther anhydre. La masse se colore immédiatement en rouge sanguin, et se ramollit en même temps. On chauffe pendant 2 heures à l'ébullition, après quoi on chasse la majeure partie du dissolvant par distillation; on extrait le résidu d'abord par de l'eau tiède et enfin par de la potasse à 5 0/0 (3).

Les solutions alcalines sont, après filtration, acidifiées avec HCl

(1) Voir W. Borsche et D. Rantscheff, *Ann. Chem.*, 1911, t. **379**, p. 177.

(2) *Loc. cit.*, p. 180.

(3) Il arrive parfois qu'après l'addition d'eau ou d'alcali la masse devient goudronneuse et ne se laisse pas filtrer. Ce phénomène est dû à un excès de malonate d'éthyle libre; on peut faire disparaître cet inconvénient en décomposant l'excès du malonate, c'est-à-dire, en chauffant le mélange au bain-marie avec de la lessive diluée. Cette opération étant bien pénible, il est préférable d'éviter d'emblée l'emploi d'un excès de malonate et de laisser non transformée une partie du chlorodinitro-naphtalène.

En outre, en filtrant les solutions alcalines, on trouve sur le filtre des cristaux qui constituent une poudre presque noire, rappelant le noir animal; ces cristaux représentent l'éther dinitro-2.4-naphtyl-1-malonique sodé ou potassé.

dilué; elles virent alors du rouge au jaune avec dépôt d'une huile noire. Celle-ci se transforme bientôt en une masse jaune foncé, cristalline et friable. Par cristallisation dans l'acide acétique anhydre, avec décoloration au noir animal, le dinitro-2.4-naphtyl-1-malonate d'éthyle forme de grands cristaux compacts. jaune de miel, clinorhombiques et fusibles à 107-108°. Rendement 38 gr.

Analyse. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^{8}N^{2}$: C 0/0, 54.22; H 0/0, 4.28. — Poids de substance, 0gr,1930; poids de gaz carbonique, 0gr,3842; poids d'eau, 0gr,0799. — Trouvé : C 0/0, 54.27; H 0/0, 4.63.

Acide dinitro-2.4-naphtyl-1-acétique (V). — La solution de 5 gr. de dinitro-2.4-naphtyl-1-malonate d'éthyle (IV) dans 30 gr. d'acide acétique anhydre est mise en présence de 5 gr. de $H^{2}SO^{4}$ dilué avec le même poids d'eau; on chauffe pendant une demi-heure à l'ébullition. Au bout de ce temps, la solution se colore en rouge et devient trouble; on continue à chauffer pendant une nouvelle demi-heure; à la fin. la solution contient l'acide dinitronaphtyl-acétique; elle se prend après refroidissement en une masse cristalline; par essorage à la trompe, on obtient des cristaux légèrement jaunâtres qui représentent sous le microscope des lamelles groupées en éventail.

Le point de fusion de cet acide montre une certaine variabilité; lorsque nous avons soumis à la saponification une portion de malonate moins pur, l'acide résultant fondait à 185°, dans un autre cas, à 195°, tandis que le malonate le plus pur nous a fourni un produit fusible à 211°. Même dans ce dernier cas, il est toujours possible que le point de fusion de l'acide parfaitement pur soit encore plus élevé. En effet, ce corps tend à perdre CO^{2} et à se convertir peu à peu en dinitro-méthyl-naphtalène. Nous avons pu observer ce phénomène avec un échantillon fusible à 211° qui, abandonné à la température ordinaire dans un tube bouché, fondait, après 8 jours, à 161°; ce point de fusion ne s'abaissait plus, pendant les jours suivants, mais après quelque temps, il a pris une marche ascendante pour atteindre, après 3 mois, 171°.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{8}O^{6}N^{2}$: C 0/0, 52.17; H 0/0, 3.00. — Poids de substance, 0gr,1996; poids de gaz carbonique, 0gr,3789; poids d'eau, 0gr,0598. — Trouvé : C 0/0, 51.73; H 0/0, 3.35.

Dinitro-2.4-méthyl-1-naphtalène (III). — Le détachement de CO^{2} s'effectue dans l'acide dinitronaphtyl-acétique par un chauffage au-delà de la température de fusion. On opère, par exemple, de la manière suivante : Dans un bain d'acide sulfurique porté à 215°, on introduit un tube à essai contenant 1 gr. de la substance en question; la substance fond alors avec dégagement de CO^{2}; après 20 secondes, le dédoublement est terminé. En recristallisant le produit de la réaction, on obtient le méthyl-dinitro-naphtalène en cristaux jaunes et fusibles à 151-156°.

Cependant, ce dédoublement se passe à une température relativement haute et donne lieu, par conséquent. à la formation de beaucoup de produits accessoires, en sorte que le rendement en produit pur ne dépasse pas 57 0/0 de la théorie. Or, nous avons eu

l'avantage de trouver que l'on peut effectuer le départ de CO^2 avec une netteté bien plus grande au moyen de la pyridine. Il suffit, à cet effet, d'humecter l'acide dinitro-naphtyl-acétique avec de la pyridine froide; l'acide devient tout de suite jaune doré, et il se dégage, en même temps, du gaz carbonique. En 2 minutes la réaction est terminée; on ajoute de l'eau, pour débarrasser le corps formé de la pyridine, on filtre à la trompe et on lave à l'eau. Sur le filtre reste le dinitro-2.4-méthyl-1-naphtalène à l'état de parfaite pureté. Il forme une poudre cristalline fondant à 161°. Par recristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles longues de 1 à 2 cm, appartenant au système triclinique, et fusibles à la même température. En procédant de cette manière, nous avons obtenu, à partir de 6 gr. d'acide, 5gr,3 de méthylnaphtalène dinitré.

Analyse. — Calculé pour $C^{11}H^{8}O^{4}N^{2}$: C 0/0, 56.88; H 0/0, 3.47; N 0/0, 12.07. — Poids de substance, 0gr,1517; poids de gaz carbonique, 0gr,3136; poids d'eau, 0gr,0532. — Poids de substance, 0gr,2263; volume d'N, 23cc,9. T. 16°; P. 743 mm. — Trouvé : C 0/0, 56.40; H 0/0, 3.91; N 0/0, 11.97.

Poids moléculaire. — Calculé : 232. 0gr,01271 de substance mêlé à 0gr,1469 de trinitro-2.4.6-toluène ont déterminé une dépression de point de fusion de 4,4°. — Trouvé : 226.

Ether éthylique de l'acide dinitro-2.4-naphtyl-1-acétique. — Dans la cristallisation du dinitro-naphtyl-malonate d'éthyle il se forme toujours une petite proportion de petits cristaux rouges, fondant à 128°. Lorsqu'on recristallise ce produit dans l'alcool + acide acétique on l'obtient en cristaux presque incolores et fusibles à la même température. Cette substance représente un produit de transformation du malonate, car en chauffant le malonate pendant une demi-heure dans un mélange d'alcool + acide acétique, on arrive au même corps. Le point de fusion de cette substance étant presque de 100° inférieur à celui de l'acide dinitro-naphtyl-acétique, nous avons supposé que les cristaux rouges représentent l'éther-sel éthylique de cet acide. Notre supposition s'est confirmée d'une part par l'analyse, de l'autre par la saponification du produit en question [avec emploi d'acide acétique et de H^2SO^4] en acide libre qui, par dédoublement au moyen de la pyridine, fournit le méthyl-1-dinitro-2.4-naphtalène.

Analyse. — Calculé pour : $C^{14}H^{12}O^{6}N^{2}$: C 0/0, 55.25; H 0/0, 3,98. — Poids de substance, 0gr,17.93; poids de gaz carbonique, 0gr,3654; poids d'eau, 0gr,0674. — Trouvé : C 0/0, 55.55; H 0/0, 4. 28.

Dinitro-2.4-naphtaldéhyde-1 (IX). — Nous avons essayé tout d'abord de préparer cette aldéhyde d'après la méthode de F. Sachs et R. Kempf (1), fondée sur la mobilité des atomes d'hydrogène dans le groupe méthyle fixé sur le noyau aromatique polynitré. Toutefois, nous n'avons obtenu des résultats positifs qu'en procédant d'après la modification de cette méthode suggérée par A. Lowy (2). Voici notre mode opératoire : 1 gr. de dinitro-2.4-méthyl-1-naphtalène est dissout dans 17 gr. d'acétone additionnée de son

(1) *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 1224 et 2704.
(2) *Am. Soc.*, 1920, t. 42, p. 849; 1921, t. 43, p. 345 et 1923, t. 45, p. 1060.

volume d'alcool. On ajoute à cette solution, peu à peu, 0gr,8 de *p*-nitroso-diméthylaniline et 0gr,8 de Na^2CO^3. Après 1 heure de chauffage à 50°, la solution, verte au début, devient noire; on continue à chauffer pendant 12 autres heures, en remuant par un agitateur pour maintenir le précipité en suspension. Le mélange est ensuite abandonné au repos, afin que la base formée se rassemble au fond du vase. Le précipité noir est essoré, digéré plusieurs fois avec de l'alcool, pour éliminer le reste de dinitro-méthyl-naphtalène non transformé, et enfin lavé avec de l'acide acétique dilué à 25 0/0 (1). Le produit de condensation (VIII) ainsi obtenu constitue une poudre noire, fondant à 168°.

N(CH³)²

CH=N

CH³ NO² NO² → VIII NO² NO² → IX COH NO² NO²

Pour arriver à l'aldéhyde, on introduit la poudre sèche peu à peu dans HCl concentré; il en résulte une solution vert sale, trouble. Le lendemain, on sépare l'aldéhyde formée par filtration sur l'amiante et on la recristallise dans du benzène à froid. Elle présente des cristaux jaunes, fondant à 156°. Par action de la lumière solaire, ce corps devient d'abord jaune et finit par brunir. Cette observation correspond parfaitement à la règle de F. Sachs (2) qui dit : Tout composé aromatique est sensible à la lumière lorsqu'il contient un groupe nitro en position adjacente par rapport à un groupe CH =. Nous avons obtenu cette aldéhyde en quantités si faibles qu'il nous a été impossible d'analyser le produit. Il fallait donc se borner à la constatation que le corps provoque, mélangé au méthyldinitronaphtalène (F. 161°), une dépression du point de fusion (le mélange fond à 140°).

Quant aux produits de condensation du dinitro-2.4-méthyl-1-naphtalène avec les aldéhydes aromatiques, ils seront décrits dans un mémoire ultérieur.

L'examen des cristaux décrits dans ce mémoire, au point de vue cristallographique, a été exécuté par M. V. Rosicky, professeur de l'Université Masaryk à Brno. Nous sommes heureux de pouvoir le remercier ici de son amicale collaboration.

Laboratoire de Chimie organique
de l'École Polytechnique tchèque de Brno (Tchécoslovaquie).

(1) Il faut éviter l'emploi de l'eau pure. Celle-ci entraîne en effet le précipité pulvérulent, en formant avec lui une suspension presque colloïdale, de sorte qu'il devient impossible de récupérer la substance.
(2) *Loc. cit.*

N° 131. — Contribution à l'étude de la stéréoisomérie géométrique dans la série cyclohexanique. 1er mémoire : Ortho-méthylcyclohexanols, par MM. Marcel GODCHOT et Pierre BEDOS.

(27.8.1925.)

INTRODUCTION.

En 1905, M. Grignard (1), a montré que les organo-magnésiens mixtes R-Mg-X réagissent sur la chlorhydrine du glycol; cette réaction s'effectue en deux temps :

1° A froid, une première molécule d'organo-magnésien R-Mg-X entre en réaction avec l'oxhydrile, avec mise en liberté de R-H :

$$R\text{-}Mg\text{-}X + \begin{matrix} CH^2\text{-}Cl \\ | \\ CH^2\text{-}OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH^2\text{-}Cl \\ | \\ CH^2\text{-}O\text{-}MgX \end{matrix} + R\text{-}H$$

2° Le complexe ainsi obtenu est capable de réagir sur une nouvelle molécule d'organo-magnésien R'-Mg-X', qui peut être différente de la première, en donnant la réaction :

$$R'\text{-}Mg\text{-}X' + \begin{matrix} CH^2\text{-}Cl \\ | \\ CH^2\text{-}O\text{-}MgX \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH^2\text{-}R \\ | \\ CH^2\text{-}O\text{-}MgX \end{matrix} + Mg\begin{matrix} Cl \\ X' \end{matrix}$$

Il suffit, pour réaliser cette seconde phase, de distiller partiellement l'éther; la concentration et l'élévation de température qui en résulte ne tardent pas à provoquer une très vive réaction qui fait foisonner considérablement le contenu du ballon.

L'action de l'eau sur cette combinaison magnésienne met en liberté l'alcool correspondant R'-CH²-CH²-OH.

D'autre part, M. Blaise (2), en 1902, a signalé que le bromure d'éthyl-magnésium réagit sur l'oxyde d'éthylène pour donner une combinaison qui, traitée par l'eau, lui avait fourni la bromhydrine du glycol :

$$R\text{-}Mg\text{-}Br + \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\!\!>\!O \longrightarrow \begin{matrix} CH^2\text{-}O\text{-}MgR \\ | \\ CH^2\text{-}Br \end{matrix}$$

En 1903, M. Grignard (3) a montré que si, au lieu de décomposer par l'eau cette combinaison magnésienne, on évapore l'éther au bain-marie, lorsque presque tout l'éther est distillé, la température s'élevant par suite de la concentration de la solution, il se déclenche une réaction assez violente, indice, d'après lui, d'une transposition

(1) GRIGNARD, *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 44.
(2) BLAISE, *C. R.*, 1902, t. **134**, p. 551.
(3) GRIGNARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, t. **29**, p. 944.

moléculaire :

$$R\text{-}Mg\text{-}Br + \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\!\!>O \rightarrow \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\!\!>O<\begin{matrix} MgBr \\ R \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\!\!>O<\begin{matrix} MgBr \\ R \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^2\text{-}O\text{-}MgBr \\ | \\ CH^2\text{-}R \end{matrix}$$

Cette nouvelle combinaison magnésienne, traitée par l'eau, met en liberté l'alcool correspondant $R\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH$ possédant deux atomes de carbone de plus que l'éther halogéné mis en œuvre.

L'action des organo-magnésiens mixtes d'une part sur les chlorhydrines, d'autre part sur les oxydes d'éthylène substitués a fourni aux chercheurs une méthode féconde de synthèse d'alcools, qui n'a été utilisée du reste que dans la série grasse. D'ailleurs, un certain nombre d'oxydes d'éthylène substitués réagissent d'après le processus que nous avons indiqué, tandis que d'autres s'isomérisent préalablement en aldéhydes ou en cétones (L. Henry (1), Fourneau et Tiffeneau (2).)

Les progrès des méthodes d'hydrogénation ayant rendu facilement abordables les corps de la série hydroaromatique, il nous a paru intéressant de rechercher si les oxydes d'éthylène de cette série possédaient une certaine aptitude vis-à-vis des organo-magnésiens et de savoir, en particulier, si l'oxyde de cyclohexène se comportait soit comme éther-oxyde, en donnant naissance à un alcool secondaire ortho-substitué (I), soit comme cétone, en fournissant un alcool tertiaire (II) :

(I)

$$\begin{matrix} & CH^2 & \\ H^2C & & CH \\ H^2C & & CH \\ & CH^2 & \end{matrix}\!\!>O \rightarrow \begin{matrix} & CH^2 & \\ H^2C & & CH \\ H^2C & & CH \\ & CH^2 & \end{matrix}\!\!>O<\begin{matrix} MgX \\ R \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & CH^2 & \\ H^2C & & CH\text{-}OH \\ H^2C & & CH\text{-}R \\ & CH^2 & \end{matrix}$$

(II)

$$\begin{matrix} & CH^2 & \\ H^2C & & CH \\ H^2C & & CH \\ & CH^2 & \end{matrix}\!\!>O \rightarrow \begin{matrix} & CH^2 & \\ H^2C & & C{=}O \\ H^2C & & CH^2 \\ & CH^2 & \end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} & CH^2 & \\ H^2C & & C<\begin{matrix} OMgX \\ R \end{matrix} \\ H^2C & & CH^2 \\ & CH^2 & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & CH^2 & \\ H^2C & & C<\begin{matrix} OH \\ R \end{matrix} \\ H^2C & & CH^2 \\ & CH^2 & \end{matrix}$$

Disons dès maintenant que, dans tous les cas étudiés par nous, seule la réaction (I) a été observée.

Il était à prévoir que l'action des organo-magnésiens sur la chlor-

(1) L. Henry, *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 407 et p. 453.

(2) Fourneau et Tiffeneau, *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 438 et 1908, t. **146** p. 697.

hydrine du cyclohexane-diol-1.2 devait fournir des alcools secondaires identiques aux précédents, au point de vue constitution chimique, c'est-à-dire à des cyclohexanols ortho-substitués :

CH²
H²C CH-OH R-MgX
+
H²C CH-Cl R-MgX
CH²

CH² CH²
→ H²C CH-O-MgX → H²C CH-OH
H²C CH-R H²C CH-R
CH² CH²

Nous montrerons que l'action des organo-magnésiens sur les chlorhydrines et sur les oxydes d'éthylène de la série cyclohexanique se présente comme une méthode féconde de synthèse de cyclohexanols possédant une substitution en ortho par rapport à l'oxhydryle.

Mais un intérêt particulier prend naissance du fait même de la constitution de ces composés. En effet, si on considère un cyclohexanol mono-substitué en ortho, le noyau possédant deux substitutions sur deux atomes de carbone différents, la théorie permet de prévoir pour cette molécule deux formes stéréochimiques (stéréoisomérie géométrique) *cis* et *trans* suivant que les deux substitutions sont d'un même côté ou de part et d'autre du cycle.

CH² CH²
H²C H—C-OH H²C H—C-OH
H²C H—C-R H²C R—C-H
CH² CH²
(Cis). (Trans).

En outre, le fait de mettre en œuvre un oxyde d'éthylène dans des synthèses d'alcools peut présenter un certain intérêt dans une série où, comme nous venons de le voir, les composés engendrés peuvent exister sous deux formes stéréochimiques. En effet, il semble qu'on puisse admettre que les deux liaisons unies à l'atome d'oxygène, déjà orientées dans l'oxyde de cyclohexène d'un même côté du plan du noyau, conservent leur orientation après l'ouverture du chaînon oxydique pour donner naissance à des cyclohexanols ortho-substitués cis :

CH² CH²
H²C H—C H²C H—C-OH
O →
H²C H—C H²C H—C-R
CH² CH²

Dans le présent mémoire, nous nous proposons d'étudier l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la chlorhydrine du cyclohexane-diol-1.2 et sur l'oxyde de cyclohexène.

I. PRÉPARATION DE L'OXYDE DE CYCLOHEXÈNE.

L'oxyde de cyclohexène a été signalé pour la première fois, en 1903, par M. Brunel (1), et préparé par lui par action de la potasse fondue, finement pulvérisée, sur l'iodhydrine de ce glycol.

$$\underset{\text{(cycle : } CH^2, H^2C, H^2C, CH^2)}{CH\text{-}OH \;/\; CH\text{-}I} + KOH \longrightarrow \underset{\text{(cycle : } CH^2, H^2C, H^2C, CH^2)}{CH\text{-}O\text{-}CH} + KI + H^2O$$

Cette iodhydrine avait été obtenue par le même auteur en faisant agir sur une solution éthérée de cyclohexène l'acide hypoiodeux naissant, fourni par l'iode et l'oxyde jaune de mercure en présence d'eau :

$$HgO + 4I + H^2O \longrightarrow HgI^2 + 2\,I\text{-}OH$$
$$C^6H^{10} + I\text{-}OH \longrightarrow I\text{-}C^6H^{10}\text{-}OH$$

Plus récemment, en 1922, M. Detœuf (2) a indiqué un mode de préparation très satisfaisant de la chlorhydrine du cyclohexane-diol-1.2, entrevue par Fortey ; cette méthode consiste à faire agir sur le cyclohexène l'acide hypochloreux naissant fourni par une solution de chloro-urée acidulée par l'acide acétique.

$$CO\begin{matrix} NH^2 \\ NHCl \end{matrix} + H^2O + C^6H^{10} \longrightarrow Cl\text{-}C^6H^{10}\text{-}OH + CO\begin{matrix} NH^2 \\ NH^2 \end{matrix}$$

Cette chlorhydrine, traitée dans les mêmes conditions que l'iodhydrine, par la potasse fondue, fournit de même l'oxyde de cyclohexène.

Le rendement en oxyde de cyclohexène, rapporté au carbure, est assez variable si on passe par l'iodhydrine et oscille entre 25 0/0 et 45 0/0 du rendement théorique ; il est plus constant et plus élevé si au contraire on met en œuvre la chlorhydrine (55 0/0 environ).

Il existe encore un procédé aussi ingénieux qu'élégant de préparation des oxydes d'éthylène ; celui-ci, dû au chimiste russe Prilèjaieff (3) et déjà appliqué par M. Derx (4) à la préparation de l'oxyde de cyclohexène lui-même, consiste à faire agir une solution chloroformique d'acide perbenzoïque sur une solution également

(1) BRUNEL, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **29**, p. 231 et 882.
(2) DETŒUF, *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. **31**, p. 102 et 177.
(3) PRILÉJAIEFF, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1910, t. **42**, p. 1387.
(4) DERX, *Rec. trav. chim. Pays Bas*, 1922, t. **41**, p. 331.

chloroformique de cyclohexène, à 0° :

$$C^6H^5\text{-CO-O-OH} + \begin{matrix} & CH^2 & \\ H^2C & & CH \\ H^2C & & CH \\ & CH^2 & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & CH^2 & \\ H^2C & & CH \\ H^2C & & CH \\ & CH^2 & \end{matrix}\!\!>O + C^6H^5\text{-CO-OH}$$

Ce procédé à l'acide perbenzoïque fournit des rendements très voisins de la théorie, mais, comme il ne permet d'opérer que sur des quantités assez faibles de carbure, nous ne l'avons employé qu'assez rarement.

Le procédé à l'iodhydrine nous avait rendu de très grands services au début de ces recherches et avait été le seul utilisé par nous à cette époque; mais, l'augmentation toujours croissante du prix de l'iode, d'une part, et l'apparition du procédé à la chlorurée, d'autre part, nous ont déterminé à préparer finalement l'oxyde de cyclohexène à partir de la chlorhydrine du cyclohexane-diol-1.2

Quel que soit le procédé utilisé, l'oxyde de cyclohexène se présente sous la forme d'un liquide incolore, possédant une odeur forte caractéristique, et bouillant à 131°,5 sous 760 mm. (Brunel).

II. Action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la chorhydrine du cyclohexane-diol-1.2.

Comme nous l'avons dit plus haut, la chlorhydrine du cyclohexane-diol-1.2, entrevue pour la première fois par Fortey, peut maintenant se préparer en grandes quantités à l'aide du procédé de M. Detœuf (1); celui-ci lui avait attribué un point d'ébullition $Eb_{16} = 84\text{-}85°$ et un point de fusion F. = + 8°, le thermomètre étant plongé dans la masse (Godchot (2) : F. 29°; phényl-uréthane F. 97-98°).

Or, la théorie permet de prévoir pour ce composé deux formes stéréoisomériques possibles, suivant que l'atome de chlore et l'oxhydryle sout d'un même côté ou de part et d'autre du cycle.

$$\begin{matrix} & CH^2 & \\ H^2C & H\text{—} & C\text{-OH} \\ H^2C & H\text{—} & C\text{-Cl} \\ & CH^2 & \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} & CH^2 & \\ H^2C & H\text{—} & C\text{-OH} \\ H^2C & Cl\text{—} & C\text{-H} \\ & CH^2 & \end{matrix}$$

(Cis). (Trans).

Dans le but de connaître la nature stéréochimique de cette chlorhydrine, nous avons traité par l'iodure de méthyl-magnésium un échantillon de chlorhydrine purifiée par des distillations répétées et par égouttage de la petite quantité d'huile restant; cet échantillon était fusible à 26-27° et par conséquent très riche en produit fusible à 29°.

(1) Detœuf, *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 31, p. 178.
(2) Godchot, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 448.

9gr,7 de magnésium sont attaqués par 60 gr. d'iodure de méthyle dissous dans 300 cc. environ d'éther absolu; lorsque l'attaque du métal est terminée, on ajoute goutte à goutte une solution de 27 gr. de chlorhydrine dans 150 cc. d'éther : la réaction est très violente et doit être menée très lentement. La combinaison magnésienne mixte se dépose peu à peu cristalline sur les parois du ballon. Comme l'a indiqué M. Grignard pour la chlorhydrine du glycol, la fonction alcool réagit d'abord sur une molécule d'iodure de méthyl-magnésium :

$$\text{(cyclo) } CH^2 < \begin{matrix} H^2C - CH\text{-}O\boxed{H} \\ H^2C - CH\text{-}Cl \end{matrix} > CH^2 + \boxed{CH^3}\text{-MgI} \rightarrow CH^4 + CH^2 < \begin{matrix} H^2C - CH\text{-}O\text{-}MgI \\ H^2C - CH\text{-}Cl \end{matrix} > CH^2$$

Après un repos d'une ou deux heures à l'abri de l'humidité, on distille l'éther au bain-marie. Lorsque le solvant est presque tout évaporé, la température s'élevant jusque vers 100°, la réaction entre l'atome de chlore et une deuxième molécule d'iodure de méthyl-magnésium se déclenche : la masse fuse et se boursoufle modérément comme l'a signalé M. Grignard dans le cas cité plus haut; les dernières traces d'éther distillent avec une extrême rapidité. Parfois, la réaction semble ne pas s'effectuer vers 100° : pour être sûr de la provoquer, il suffit de chauffer la masse au bain d'huile vers 150° pendant une heure.

$$CH^2 < \begin{matrix} H^2C - CH\text{-}O\text{-}MgI \\ H^2C - CH\text{-}\boxed{Cl} \end{matrix} > CH^2 + CH^3\text{-}\boxed{MgI} \rightarrow Mg<\begin{matrix} I \\ Cl \end{matrix} + CH^2 < \begin{matrix} H^2C - CH\text{-}O\text{-}MgI \\ H^2C - CH\text{-}CH^3 \end{matrix} > CH^2$$

Lorsque la masse visqueuse est revenue à la température ambiante, on opère la décomposition par l'eau : la réaction est assez calme si on a soin de la mener lentement et en refroidissant le ballon extérieurement; puis on dissout la magnésie avec de l'acide chlorhydrique étendu et on extrait le produit à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, puis au bicarbonate de soude, et séchée ensuite sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on soumet le produit à un premier fractionnement dans le vide, afin d'éliminer sans décomposition les dérivés iodés qui se forment en quantité d'ailleurs assez faible. Deux distillations à la pression atmosphérique permettent d'obtenir un liquide à fonction alcoolique bouillant vers 163-164° (corr.) sous 763 mm. de mercure.

On obtient 24 gr. environ d'alcool au lieu des 46 gr. prévus par la théorie, soit un rendement de 50 0/0.

Le produit obtenu se présente sous la forme d'un liquide incolore d'odeur rappelant le cyclohexanol, $Eb_{763} = 163\text{-}164°$ (corr.). Nous

n'avons pas pris les constantes de ce liquide; nous allons montrer qu'il est constitué par un mélange des deux ortho-méthylcyclohexanols stéréoisomères prévus par la théorie, et nous étudierons plus loin les propriétés des deux constituants de ce mélange.

Phényl-uréthane. — Ce mélange d'alcools, traité par la quantité calculée d'isocyanate de phényle, à 100°, fournit une phényl-uréthane brute précipitable en partie par la ligroïne.

La fraction insoluble dans la ligroïne, après une série de cristallisations dans l'alcool absolu, fournit une phényl-uréthane fusible à 105°, identique à celle de l'ortho-méthylcyclohexanol obtenu par MM. Sabatier et Mailhe (1) en hydrogénant l'ortho-crésol.

Analyse. — Subst., 0gr,306; V. = 16cc,8 à 16°; H_0-*f*, 745 mm.; N 0/0, 6,36. — Théorie pour $C^{14}H^{19}O^2N$: N 0/0, 6,00.

La fraction soluble dans la ligroïne, isolée par évaporation du solvant et purifiée par cristallisations dans la ligroïne et dans l'alcool absolu, fournit une deuxième phényl-uréthane fusible à 71°; cette dernière est par conséquent absolument différente de celle de MM. Sabatier et Mailhe, d'ailleurs retrouvée déjà par nous-mêmes.

Analyse. — Subst., 0gr,301; V. = 16cc,4 à 18°5; H_0-*f*, 744 mm.; N 0/0, 6,24. — Théorie pour $C^{14}H^{19}O^2N$: N 0/0, 6,00.

Il semble donc que le produit de l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'échantillon de chlorhydrine mis en œuvre est constitué par un mélange de deux alcools, d'ailleurs en parties à peu près égales, caractérisés nettement chacun par sa phényl-uréthane (F. 71° et F. 105°); nous verrons plus loin que ce sont les deux ortho-méthylcyclohexanols cis et trans, dont la théorie permet de prévoir l'existence:

CH^2
H^2C H—C-OH
H^2C H—C-CH^3
CH^2
(Cis).

CH^2
H^2C H—C-OH
H^2C CH^3—C-H
CH^2
(Trans).

et nous indiquerons le moyen d'obtenir chacun de ces isomères à l'état pur.

Par suite, il semble qu'on puisse admettre que la chlorhydrine du cyclohexane-diol-1.2 F. 29° est constituée par une combinaison ou par des cristaux mixtes des deux formes possibles cis et trans, à moins qu'une inversion se produise dans l'action de l'iodure de méthyl-magnésium, tendant à produire un équilibre entre les deux ortho-méthylcyclohexanols.

(1) SABATIER et MAILHE, *C. R.* 1905, t. **140**, p. 350.

III. Action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène.

Nous venons de voir que l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la chlorhydrine du cyclohexane-diol-1.2 conduit à un mélange de deux alcools, et, pour faciliter l'exposé, nous avons admis qu'ils constituaient les deux ortho-méthylcyclohexanols, cis et trans, prévus par la théorie. De ces deux isomères, un seul était connu, celui de MM. Sabatier et Mailhe (phényl-uréthane F. 105°), obtenu par hydrogénation catalytique de l'ortho-crésol; il était intéressant de chercher à préparer le second, déjà entrevu par nous à l'état de phényl-uréthane.

Cherchant à obtenir un ortho-alcoylcyclohexanol cis, il était naturel de songer à mettre en œuvre l'oxyde de cyclohexène, dont la formule, du fait même de sa constitution, possède une orientation dans l'espace bien définie. En effet, dans ce composé, les deux valences fixées à l'oxygène de la fonction éther-oxyde sont vraisemblablement orientées d'un même côté du plan du cycle, et on peut s'attendre à ce qu'au moment de l'ouverture du chaînon oxydique cette orientation se maintienne jusque dans le composé engendré, pour donner un alcool cis.

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \quad H\!-\!C \\ \qquad\qquad\quad >O \\ H^2C \quad H\!-\!C \\ CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \quad H\!-\!C\!-\!OH \\ H^2C \quad H\!-\!C\!-\!R \\ CH^2 \end{array}$$

Dans le but d'obtenir l'ortho-méthylcyclohexanol cis, nous avons traité l'oxyde de cyclohexène par l'iodure de méthyl-magnésium.

Comme nous l'avons signalé plus haut, cette réaction s'effectue en deux phases. Nous allons voir que la première conduit à l'iodhydrine du cyclohexane-diol-1.2; si au contraire on poursuit jusqu'à la seconde, on obtient l'ortho-méthylcyclohexanol.

14 gr. de magnésium sont attaqués par 80 gr. d'iodure de méthyle dissous dans 300 cc. environ d'éther absolu; lorsque la dissolution du métal est terminée, on ajoute par petites portions une solution de 26 gr. d'oxyde de cyclohexène dans 200 cc. d'éther : la réaction est assez calme. L'iodure de méthyl-magnésium se fixe, d'après M. Grignard, sur l'oxygène de la fonction éther-oxyde, comme dans le cas des dérivés de l'oxonium :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \quad CH \\ H^2C \quad CH \\ CH^2 \end{array} O + CH^3MgI \longrightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \quad CH \\ H^2C \quad CH \\ CH^2 \end{array} O \begin{array}{c} MgI \\ CH^3 \end{array}$$

La solution éthérée obtenue, traitée par l'eau, donne naissance à l'iodhydrine du cyclohexane-diol-1.2, comme l'avait signalé M. Blaise

dans le cas de l'oxyde d'éthylène. La couche éthérée, décantée, lavée à l'eau, puis au bicarbonate de soude et séchée ensuite sur du sulfate de soude anhydre, donne, après évaporation de l'éther à basse température, l'iodhydrine ; celle-ci se prend en masse assez rapidement : après cristallisation dans le benzène : elle est fusible vers 41-42° et paraît être identique à celle décrite par M. Brunel ; c'est elle qui, en premier lieu, nous a servi de matière première pour la préparation de l'oxyde de cyclohexène.

On peut admettre avec M. Blaise (1) que la combinaison magnésienne formée donne naissance à l'iodhydrine directement par décomposition par l'eau :

$$\text{(cycle: } CH^2,\ H^2C,\ H^2C,\ CH^2,\ CH{-}O{-}CH\text{)} \xrightarrow{+\ CH^3MgI} \text{(cycle: } CH^2,\ H^2C,\ H^2C,\ CH^2,\ CH{-}O{-}MgCH^3,\ CH{-}I\text{)}$$

$$\xrightarrow{+\ H^2O} \text{(cycle: } CH^2,\ H^2C,\ H^2C,\ CH^2,\ CH{-}OH,\ CH{-}I\text{)}$$

ou bien avec M. Grignard (2) que la combinaison magnésienne, de constitution différente, traitée par l'eau, régénère l'oxyde de cyclohexène, celui-ci réagissant alors sur l'iodure de magnésium pour donner l'iodhydrine :

$$\text{(cycle: } CH^2,\ H^2C,\ H^2C,\ CH^2,\ CH{-}O{-}CH\text{)} \xrightarrow{+\ CH^3MgI} \text{(cycle: } CH^2,\ H^2C,\ H^2C,\ CH^2,\ CH{-}O{-}CH\text{)}{>}O{<}\begin{matrix} MgI \\ CH^3 \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{+\ H^2O} \text{(cycle: } CH^2,\ H^2C,\ H^2C,\ CH^2,\ CH{-}O{-}CH\text{)} \xrightarrow{+\ MgI^2} \text{(cycle: } CH^2,\ H^2C,\ H^2C,\ CH^2,\ CH{-}OH,\ CH{-}I\text{)}$$

Nous ne nous étendrons pas davantage sur ce sujet.

Si, au lieu de décomposer au sein de l'éther la combinaison magnésienne formée, on distille l'éther au bain-marie, lorsque le solvant est presque tout évaporé, une réaction assez violente se déclenche, la masse fuse et se boursoufle, comme l'a signalé M. Grignard dans le cas de l'oxyde d'éthylène, et les dernières traces d'éther distillent avec une extrême rapidité. Ce phénomène correspond, d'après ce savant chimiste, à une transposition molé-

(1) Blaise, *C. R.*, 1902, t. **134**, p. 551.
(2) Grignard, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **29**, p. 944.

culaire consistant en l'ouverture du chaînon oxydique :

```
         CH²                                    CH²
   H²C /    \ CH \          / MgI         H²C /    \ CH-O-MgI
      |      |     > O <           ->        |      |
   H²C \    / CH /          \ CH³         H²C \    / CH-CH³
         CH²                                    CH²
```

Lorsque la masse visqueuse est revenue à la température ambiante, on opère la décomposition par l'eau : la réaction, assez violente, doit être menée lentement et en refroidissant extérieurement le ballon; ensuite on dissout la magnésie avec de l'acide chlorhydrique étendu et on extrait le produit à l'éther. La solution éthérée, lavée à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de soude, est séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on soumet le produit à un premier fractionnement dans le vide, afin d'éliminer sans décomposition de petites quantités de dérivés iodés. Deux distillations à la pression atmosphérique permettent d'obtenir l'ortho-méthylcyclohexanol bouillant à 163-164° (corr.).

Ce corps se présente sous la forme d'un liquide incolore, d'odeur rappelant le cyclohexanol $Eb_{763} = 163\text{-}164°$ (corr.).

Analyse. — Subst., $0^{gr},1985$; H^2O, 0,215; CO^2, 0,534; H 0/0, 12,03; C 0/0, 73,35. — Théorie pour $C^7H^{14}O$: H 0/0, 12,28; C 0/0, 73,68.

Trois opérations portant chacune sur 26 gr. d'oxyde de cyclohexène, 14 gr. de magnésium et 80 gr. d'iodure de méthyle nous ont fourni 57 gr. d'ortho-méthylcyclohexanol, au lieu des 90 gr. prévus par la théorie, soit un rendement de 63 0/0 (rapporté à l'oxyde de cyclohexène). Il est à remarquer que ces proportions correspondent à un peu plus de deux molécules d'iodure de méthylmagnésium pour une d'éther-oxyde, au lieu d'une seule nécessitée par les formules de M. Grignard : nous avons reconnu qu'il y a un avantage réel à opérer ainsi. En effet, si on met en jeu une seule molécule d'organo-magnésien, la réaction est souvent d'une violence dangereuse, et le rendement très variable ne dépasse guère 22 0/0 de la théorie.

Phényl-uréthane. — En vue d'identifier cet alcool avec l'un des deux ortho-méthylcyclohexanols du mélange obtenu à partir de la chlorhydrine du cyclohexane-diol-1.2, nous avons fait réagir sur lui l'isocyanate de phényle.

La seule phényl-uréthane obtenue, après une série de cristallisations dans l'alcool absolu, se présente sous la forme de beaux prismes fusibles à 71°; cette phényl-uréthane est identique à l'une de celles que nous avions déjà obtenues en faisant réagir l'isocyanate de phényle sur le mélange d'alcools issu de la chlorhydrine.

Il en résulte que l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène fournit un seul alcool ; nous allons montrer maintenant que cet alcool est bien un ortho-méthylcyclohexanol, par conséquent un isomère stéréochimique de l'alcool obtenu par MM. Sabatier et Mailhe dans l'hydrogénation catalytique de l'orthocrésol.

IV. Constitution de l'alcool (phényl-uréthane F. 71°). Oxydation chromique.

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'alcool (phényl-uréthane F. 71°), obtenu à partir de l'oxyde de cyclohexène, pourrait, d'après son mode de formation, répondre soit à la formule de constitution d'un ortho-méthylcyclohexanol (I), soit à celle du méthylcyclohexanol tertiaire (II) :

$$\begin{array}{ccc} & CH^2 & \\ H^2C & & CH\text{-}OH \\ H^2C & \text{I} & CH\text{-}CH^3 \\ & CH^2 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & CH^2 & \\ H^2C & & C{<}{}^{OH}_{CH^3} \\ H^2C & \text{II} & CH^2 \\ & CH^2 & \end{array}$$

Le fait d'avoir déjà rencontré ce composé dans le mélange d'alcools obtenu par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la chlorhydrine du cyclohexane-diol-1.2 exclut la deuxième conception; afin de pouvoir fournir un deuxième argument en faveur de la formule de constitution (I), nous avons soumis ce cyclohexanol à l'action oxydante de l'acide chromique.

L'oxydation chromique de 5 gr. d'alcool en solution acétique nous a fourni, après les divers traitements habituels, environ 2 gr. de produit cétonique bouillant à 162-163° (corr.) sous la pression atmosphérique.

Ces 2 gr. de cétone, traités par la quantité calculée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, en solution hydro-alcoolique, nous ont fourni une semicarbazone solide; celle-ci, après deux cristallisations dans l'alcool, se présente sous la forme d'écailles fusibles nettement à 191°, point de fusion donné par MM. Sabatier et Mailhe (1), pour la semicarbazone de l'ortho-méthylcyclohexanone obtenue par oxydation de l'ortho-méthylcyclohexanol (phényl-uréthane F. 105°) issu de l'ortho-crésol par hydrogénation catalytique.

Le mode d'obtention de l'ortho-méthylcyclohexanol à partir de l'ortho-crésol ne laisse aucun doute sur sa constitution. Par suite, le fait de pouvoir obtenir la même cétone (semicarbazone F. 191°), par oxydation soit de l'ortho-méthylcyclohexanol (phényl-uréthane F. 105°), soit de l'alcool (phényl-uréthane F. 71°) issu de l'oxyde de cyclohexène fixe avec certitude la constitution chimique de ce dernier. La différence entre ces deux ortho-méthylcyclohexanols, marquée nettement par la divergence des points de fusion des phényl-uréthanes ne peut donc exister que dans l'orientation dans l'espace des substitutions introduites dans le noyau cyclohexanique : il semble donc qu'on rencontre ici un cas de stéréoisomérie géométrique (isomères cis et trans), d'ailleurs prévu par la théorie. Dans les recherches que nous allons exposer, nous nous proposons d'accumuler les preuves expérimentales de la différence qui existe entre ces deux composés.

(1) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 350.

V. Phtalates acides des ortho-méthylcyclohexanols.

Nous venons de montrer la différence entre les phényl-uréthanes des deux ortho-méthylcyclohexanols ; il était intéressant de confirmer ce fait pour d'autres dérivés cristallisés caractéristiques de ces alcools. Nous avons songé à faire le phtalate acide de ces deux isomères : aucun des deux n'était encore connu. Pour cela, nous avons utilisé les méthodes couramment employées et dues à M. Haller : chauffage en tube scellé à 140°, d'un mélange équimoléculaire d'alcool et d'anhydride phtalique ou bien chauffage à l'ébullition d'un mélange équimoléculaire d'alcool, d'anhydride phtalique et de pyridine ; ce dernier procédé convient particulièrement pour la préparation de quantités importantes de phtalate.

Le phtalate acide, débarrassé du phtalate neutre et de l'alcool en excès par passage à l'état de sel de soude, est ensuite purifié par une série de cristallisations dans l'alcool absolu.

Phtalate acide de l'ortho-méthylcyclohexanol cis. — L'alcool mis en œuvre pour l'obtention de ce phtalate est l'ortho-méthylcyclohexanol cis, issu de l'oxyde de cyclohexène, qui nous avait fourni une seule phényl-uréthane (F. 71°).

Le phtalate acide de l'ortho-méthylcyclohexanol cis se présente sous la forme de beaux prismes incolores fusibles très nettement à 128°.

Analyse. — Subst., 0gr,2890 ; H^2O, 0,1515 ; CO^2, 0,6013 ; H 0/0, 7,04 ; C 0/0, 68,60. — Théorie pour $C^{15}H^{18}O^4$: H 0/0, 6,87 ; C 0/0, 68,70.

Phtalate acide de l'ortho-méthylcyclohexanol trans. — Pour la préparation de ce phtalate, nous nous sommes adressés à l'ortho-méthylcyclohexanol livré par la Société Poulenc ; comme nous le verrons plus loin, celui-ci est constitué par une très forte proportion de l'isomère trans.

Le phtalate acide de l'ortho-méthylcyclohexanol trans se présente sous la forme de beaux prismes fusibles très nettement à 122°.

Analyse. — Subst., 0gr,1790 ; H^2O, 0,1115 ; CO^2, 0,4490 ; H 0/0, 6,92 ; C 0/0, 68,40. — Théorie pour $C^{15}H^{18}O^4$: H 0/0, 6,87 ; C 0/0, 68,70.

Il semble donc qu'il existe, comme pour les phényl-uréthanes, une différence assez marquée entre les phtalates acides des deux ortho-méthylcyclohexanols ; cette différence de 6° dans les points de fusion, bien qu'assez faible, est cependant très nette, ces produits pouvant être obtenus dans un très grand état de pureté.

VI. Ortho-méthylcyclohexanols. Regénération de leurs phtalates.

Des recherches que nous venons d'exposer, il résulte qu'il existe deux ortho-méthylcyclohexanols nettement caractérisés par les points de fusion, d'une part, des phényl-uréthanes (F. 105° et F. 71°), d'autre part, des phtalates acides (F. 122° et F. 128°). En possession d'une quantité assez considérable de l'une et l'autre variété de ces phtalates, il était intéressant d'en régénérer les alcools, afin de voir si la différence entre ces deux isomères se poursuit d'une manière sensible jusque dans les propriétés physiques.

Chaque phtalate est traité par une solution étendue de potasse caustique en excès, à 100°, au bain-marie. La saponification est presque immédiate : l'ortho-méthylcyclohexanol se rassemble à la surface. On entraîne celui-ci à l'aide d'un courant de vapeur d'eau et on le sépare de l'eau condensée par extraction à l'éther. Après évaporation du solvant au bain-marie, on soumet le produit à la distillation fractionnée, à la pression atmosphérique. Un fractionnement suffit pour obtenir l'ortho-méthylcyclohexanol pur, bouillant en presque totalité sous température d'une fixité remarquable ; une deuxième rectification permet de prélever des échantillons auxquels on peut attribuer une très grande pureté, permettant d'accorder une certaine valeur aux mesures de constantes que nous avons pu effectuer.

Afin de rendre comparables les diverses déterminations, les mesures ont été faites deux à deux dans des conditions aussi identiques que possible.

Cis ortho-méthylcyclohexanol :

```
          CH2
         /   \
    H2C   H—C-OH
     |       |
    H2C   H—C-CH3
         \   /
          CH2
```

20 gr. de phtalate acide fusible à 128°, obtenu à partir de l'alcool issu de l'oxyde de cyclohexène, nous ont fourni 9 gr. de produit régénéré. Nous avons attribué à celui-ci la constitution d'un cis ortho-méthylcyclohexanol à cause de son mode de formation à partir d'un composé dont la molécule est déjà orientée dans l'espace.

Cet alcool se présente sous la forme d'un liquide incolore d'odeur identique à celle de l'ortho-méthylcyclohexanol déjà connu, bouillant sous température très fixe $Eb_{760} = 166°,5$ (corr.); sa densité à 26° est $D_{4}^{26} = 0,9187$; son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_{D}^{26} = 1,45437$. R. M. : *Théorie pour* $C^7H^{14}O$: 33,71. — *Trouvé :* 33,63.

Analyse. — Subst , $0^{gr},202$; H^2O. 0,227; CO^2, 0,545; H 0/0, 12,48; C 0/0, 73,57. — Théorie pour $C^7H^{14}O$: H 0/0. 12,28; C 0/0, 78,68.

Trans ortho-méthylcyclohexanol :

```
          CH2
         /   \
    H2C    H—C-OH
     |        |
    H2C  CH3—C-H
         \   /
          CH2
```

22 gr. de phtalate acide fusible à 122°, obtenu à partir de l'alcool vendu par la Société Poulenc et issu de l'ortho-crésol

par hydrogénation catalytique, nous ont fourni 10 ,5 de produit régénéré. Nous avons attribué à celui-ci la constitution de ortho-méthylcyclohexanol trans, par opposition à son isomère décrit ci-dessus.

Cet alcool se présente sous la forme d'un liquide incolore, d'odeur identique au produit non regénéré du phtalate, bouillant sous un demi-degré, $Eb_{760} = 167$-$167°,5$ (corr.); sa densité à 20° est D ... et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{20} = 1,45806$. R. M. : *Théorie pour C H O ...* — *Trouvé :* 33,68.

Analyse. — Subst., 0gr,218; H^2O, 0,2... ; CO^2, 0,5875; H 0/0, 12 ... C 0/0, 73,49. — Théorie pour $C^7H^{14}O$: H 0/0, 12,28; C 0/0, 73,68.

On voit donc que la différence entre les deux ortho-méthylcyclohexanols est encore légèrement appréciable pour les propriétés physiques : on observe en effet une exaltation des constantes de l'isomère trans sur celles de l'isomère cis : E... — E... ; $D^{20}_{20\,trans} - D^{20}_{20\,cis} = 0,0019$; $n^{20}_{D\,trans} - n^{20}_{D\,cis} = 0,00...$ R. M... — R. M.$_{cis}$ = 0,05.

VII. Nature stéréochimique de l'ortho-méthylcyclohexanol obtenu dans quelques réactions.

Nous venons d'indiquer un processus permettant d'obtenir ... un grand état de pureté les deux ortho-méthylcyclohexanols ... isomères cis et trans prévus par la théorie, chacun exempt de ... isomère; étant donné qu'un ortho-méthylcyclohexanol a été préparé par plusieurs auteurs, à l'aide de méthodes diverses, il ... intéressant de savoir si l'alcool obtenu dans certaines réactions ... constitué par l'isomère cis, par l'isomère trans, ou par un mélange des deux.

1° *Ortho-méthylcyclohexanol obtenu par hydrogénation ... de l'ortho-crésol fondu, en présence de ...*

Tout d'abord, nous avons tenu à examiner plus complètement l'ortho-méthylcyclohexanol commercial qui nous avait servi de matière première pour l'obtention de l'ortho-méthylcyclohexanol trans. Cet alcool, préparé par la Société Poulenc, est obtenu par hydrogénation catalytique de l'ortho-crésol fondu, en présence de nickel divisé, à la température de 160 à 200°, et sous une pression qui débute à 25 kgr. et finit à 40 et 50 kgr. (1).

Par fractionnement de la phényl-uréthane brute, il nous a été possible d'obtenir les deux phényl-uréthanes F. ... et F. ... grâce à leur différence de solubilité dans la ligroïne qui permet de les séparer d'une manière satisfaisante. Il résulte de ces recherches que l'alcool obtenu dans les conditions indiquées ci-dessus est

(1) Senderens, *La Technique Moderne*, 1924, p. ...

tement un mélange des deux ortho-méthylcyclohexanols cis et trans prévus par la théorie, l'isomère trans étant en majeure proportion (80 0/0 environ).

2° *Ortho-méthylcyclohexanols cis et trans de Skita.*

Skita (1), au cours de ses publications sur la stéréochimie des corps cycliques, a indiqué que la réduction des trois méthylcyclohexanones en milieu alcalin ou neutre donne naissance aux méthylcyclohexanols correspondants trans, tandis que la réduction en milieu acide conduit aux isomères cis. En particulier, d'après ce chimiste, la réduction alcaline de l'ortho-méthylcyclohexanone fournirait l'ortho-méthylcyclohexanol trans (phényl-uréthane F. 105°), tandis que la réduction acide conduit à l'ortho-méthylcyclohexanol cis (phényl-uréthane F. 95°).

Alcool issu de l'ortho-méthylcyclohexanone par réduction à l'aide de l'alcool absolu et du sodium. — Dans le but de savoir si la réduction alcaline de l'ortho-méthylcyclohexanone conduit uniquement à l'alcool trans, exempt de son isomère cis, nous avons soumis à l'action de l'isocyanate de phényle 5 gr. d'orthométhylcyclohexanol obtenu par réduction de l'ortho-méthylcyclohexanone à l'aide de l'alcool absolu et du sodium. Nous avons pu vérifier que la phényl-uréthane ainsi obtenue est bien fusible vers 105° (Skita : F. 105°) ; même dans les dernières eaux-mères de cristallisation, on ne trouve pas de quantité appréciable de cristaux fusibles à température plus basse.

Il semble donc que l'alcool obtenu par cette voie peut être considéré comme étant constitué uniquement par l'ortho-méthylcyclohexanol trans.

Alcool issu de l'ortho-méthylcyclohexanone par hydrogénation catalytique en solution acétique, en présence de platine. — Comme nous venons de le signaler, Skita, par réduction de l'ortho-méthylcyclohexanone en milieu acide, a obtenu un alcool qu'il a caractérisé par sa phényl-uréthane F. 95°; il a attribué à cet alcool la structure d'un orthométhylcyclohexanol cis.

Il nous semble que cet alcool doit être considéré comme étant un mélange des deux ortho-méthylcyclohexanols stéréoisomères cis et trans, plutôt que l'isomère cis. En effet, nous avons soumis à l'action de l'isocyanate de phényle 15 gr. d'ortho-méthylcyclohexanol obtenu par hydrogénation catalytique (2) de l'ortho-méthylcyclo-hexanone en solution dans l'acide acétique cristallisable, à la température ambiante et à la pression atmosphérique. La phényl-uréthane brute, purifiée comme dans les cas précédents, fournit une majeure proportion de la phényl-uréthane fusible à 105°; dans les portions les

(1) SKITA. *Ann. d. Chem.*, 1922, t. **427**, p. 255, et 1923, t. **431**, p. 1.

(2) Le catalyseur employé était l'oxyde de platine préparé par la méthode de WORHES et ADAMS (*J. Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 1397), avec la modification d'ADAMS et SCHRINER (*J. Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 2171).

plus solubles, on sépare nue fraction assez faible de la phényl-uréthane fusible à 71°.

L'ortho-méthylcyclohexanol obtenu par cette méthode, est donc nettement un mélange des deux isomères cis et trans, et, dans cet essai, nous estimons à 20 0/0, au maximum, la teneur en isomère cis dans le produit brut de l'hydrogénation.

En résumé, des travaux exposés dans ce mémoire, il résulte les faits suivants :

1° La chlorhydrine du cyclohexane-diol-1.2 F. 29°, obtenue par action de la chlorurée sur le cyclohexène, est constituée vraisemblablement par une combinaison ou par des cristaux mixtes des deux formes stéréoisomériques cis et trans ;

2° Les deux ortho-méthylcyclohexanols cis et trans prévus par la théorie sont nettement caractérisés par les points de fusion de leurs dérivés cristallisés (phényl-uréthanes F. 71° et F. 105°; phtalates acides F. 128° et F. 122°);

3° L'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène donne naissance à un seul des deux ortho-méthylcyclohexanols stéréoisomères; nous lui avons attribué la constitution d'un alcool cis, à cause de son mode de formation. La réduction de l'ortho-méthylcyclohexanone par l'alcool absolu et le sodium conduit uniquement à l'isomère trans. Tous les autres modes d'obtention de cet alcool envisagés par nous fournissent des mélanges des deux isomères cis et trans.

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

N° 132. — L'iode dissimulé des Laminaires (I); par M. P. FREUNDLER, en collaboration avec Mlles Y. MÉNAGER, Y. LAURENT et J. LELIÈVRE.

(10.10.1925.)

INTRODUCTION.

Les recherches que nous avons poursuivies depuis plus de cinq ans sur les variations de l'iode chez les Laminaires nous ont conduits à découvrir une forme nouvelle de dissimulation de l'iode.

Le phénomène dont il s'agit consiste en ceci :

Etant donnés deux lots d'algues fraîches, absolument identiques sous tous les rapports, et provenant d'un seul ou de plusieurs pieds récoltés dans la même région à la même date, si l'on analyse les deux lots de suite après la récolte, ou constate que la teneur en iode est la même dans l'un et dans l'autre. Si l'un des lots est conservé un certain temps avant d'être analysé, dans un récipient fermé, c'est-à-dire à l'abri de tout apport et de toute perte de matière, avec ou sans adjonction de réactifs divers, on obtient un taux d'iode qui est supérieur au taux des algues fraîches d'une quantité de l'ordre de 50 à 150 0/0. Cette différence correspond pour une Laminaire de poids moyen à un poids d'iode de 0gr,3 environ. Il existe douc dans les Laminaires vivantes une proportion considérable d'une substance qui ne possède aucune des propriétés chimiques de l'iode, et qui est susceptible, dans certaines

conditions, de se transformer en iode. Nous pensons que cette substance, à laquelle nous avons donné provisoirement le nom d'*iode dissimulé*, se forme dans l'algue vivante à partir d'une quantité équivalente d'iode normal, sous l'influence des radiations solaires et grâce à la présence d'un certain nombre de corps minéraux et organiques qui constituent une association complexe concentrée spécifiquement.

Dans ce 1er mémoire, nous allons démontrer analytiquement l'existence de l'iode dissimulé. Nous exposerons ensuite l'interprétation que nous donnons de sa nature et les arguments d'ordre chimique sur lesquels nous nous basons.

Après cela, nous étudierons les variations des taux d'iode total et dissimulé au regard de l'évolution de l'algue, et nous exposerons les principes biologiques fondamentaux qui nous ont servi de guide dans ces recherches ; l'application de ces principes au cas des Laminaires nous a fourni des arguments de valeur égale à ceux qui sont déduits des résultats analytiques. Enfin, dans un dernier mémoire, nous discuterons le rôle de l'association complexe mentionnée plus haut, et celui de chacun de ses constituants. Nous en déduirons un certain nombre de conséquences pratiques qui sont déjà en cours de vérification, et qui, lorsqu'elles seront réalisées, constitueront les preuves les plus décisives de la valeur de notre interprétation.

Cet exposé d'ensemble de nos travaux est justifié par les considérations suivantes :

Pour éviter tout malentendu sur l'ordre de grandeur du phénomène de dissimulation de l'iode, *in vivo* et *in vitro*, il est nécessaire de compléter et de préciser nos publications antérieures (1) auxquelles il n'y a rien à retrancher, ni au point de vue des résultats expérimentaux, ni à celui des déductions.

D'autre part, j'ai été sollicité il y a quelques mois, par M. Effront, de faire deux Conférences à l'Institut des Hautes Etudes de Belgique, sur l'Iode des Laminaires, et je tiens à exposer en même temps à la Société Chimique les parties essentielles des matières qui seront traitées dans ces Conférences.

Enfin, j'ai le désir d'assurer la continuation de nos recherches au cas où nous serions empêchés de le faire nous-mêmes, en décrivant d'une façon complète les méthodes employées, les résultats obtenus, et la direction dans laquelle il nous paraît indiqué de poursuivre le travail.

1re Partie. — Démonstration analytique de l'existence de l'iode dissimulé.

I. Généralités.

Le phénomène de dissimulation de l'iode est un problème de *chimie végétale* et doit être traité comme tel ; il faut donc étudier,

(1) *Bulletin de l'Office des Pêches*, nos 5, 13, 26 et 41 (1920-1925).

non seulement les variations absolues de l'iode, mais aussi les variations corrélatives des autres constituants et rapporter les unes et les autres aux conditions extérieures; en un mot, il faut préciser les échanges de matière et d'énergie avec le milieu ambiant, échanges qui sont corrélatifs des diverses phases de l'évolution biologique de l'algue.

Toutefois, pour ne pas compliquer mon exposé, je traiterai ces

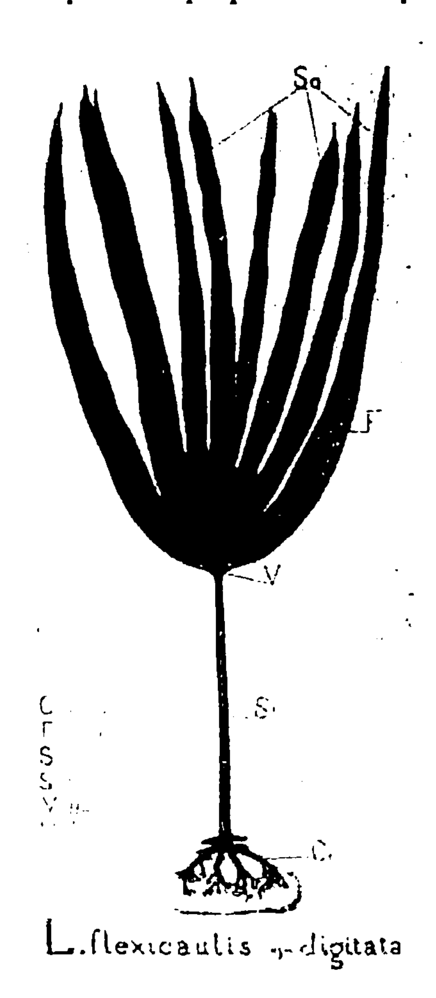


Fig. 1.

questions dans un prochain mémoire, et je me bornerai ici aux définitions strictement indispensables à la démonstration du phénomène de dissimulation.

Ce phénomène a été observé chez plusieurs Laminaires : *L. saccharina*, *L. Cloustonii*, *L. flexicaulis*; mais c'est chez cette dernière espèce qu'il est le plus net et le plus facile à étudier.

Le *L. flexicaulis* est une grande algue brune vivace, de profondeur ; elle vit normalement dans les eaux froides, au niveau des grandes basses mers, et seulement dans les régions où les marées sont fortes.

Les parties essentielles de la plante (*fig.* 1) sont le *crampon Cr*, organe de fixation; le *stipe St*, organe de soutien et de réserve; la *fronde* ou *lame F*, siège des échanges nutritifs et des organes reproducteurs ou *sores So*; le *point vital* ou *zone stipo-frondale V*, qui correspond au point végétatif ou au collet des plantes aériennes.

L'algue renouvelle complètement sa fronde chaque année, en janvier-février; la nouvelle fronde devient fertile et émet des spores en automne. La durée de vie normale du pied paraît être de 3 ans.

C'est sur des frondes sporulées d'octobre 1923 que la dissimulation de l'iode a été nettement constatée pour la première fois. Depuis lors nous avons rencontré, notamment chez les stipes, une dissimulation du même ordre, dont la manifestation est accompagnée toutefois de phénomènes assez différents. Il est évident que toute hypothèse sur la nature et le mécanisme de ces phénomènes doit être précédée d'une critique sévère des méthodes d'échantillonnage et d'analyse qui en établissent la réalité. C'est pourquoi nous allons décrire en détail ces méthodes et montrer qu'elles présentent toutes les garanties nécessaires.

II. Méthodes d'échantillonnage.

Toutes les algues destinées à l'analyse sont récoltées par nous. On choisit soigneusement les échantillons en les prenant aussi identiques que possible et on les détache du rocher avec leur crampon, en évitant toute lésion; pour empêcher toute altération, on les maintient immergées jusqu'au moment du transport à terre.

Après un court égouttage à l'abri du soleil et de la pluie (et en général deux heures au plus après la cueillette), on sectionne crampon, stipe et fronde et on procède immédiatement aux pesées, en vue d'analyses immédiates ou ultérieures. A cet effet, les stipes sont coupés en 5 ou 6 fragments; les frondes sont divisées en lanières, chaque lanière étant ensuite enroulée sur elle-même de façon à former un rouleau assez serré. Quelques échantillons sont utilisés immédiatement pour le dosage de l'humidité (dessiccation à l'étuve à 100-105°) et pour le dosage de l'iode normal par incinération; les autres, destinés à être analysés plus tard, sont enfermés, avec ou sans adjonction de réactifs, dans des flacons bouchés à l'émeri et préalablement tarés. Chaque prise d'essai comporte un ou plusieurs stipes, une ou plusieurs lanières.

L'échantillonnage en vue des combustions intégrales (voy. plus loin), est fait en utilisant des tubes en verre pyrex scellés à un bout et tarés. On introduit dans chacun d'eux un stipe non sectionné ou une ou deux lanières divisées en fragments qu'on enroule. Les tubes sont ensuite scellés à la lampe à souder et repesés. Ils sont conservés tels quels ou portés brusquement à 120° par immersion dans une saumure de chlorure de calcium qu'on chauffe dans une poissonnière de grande dimension.

Toutes ces manipulations sont faites très rapidement, et ne présentent aucune difficulté d'exécution. Nous ne pensons pas qu'il y ait lieu de leur apporter des modifications.

Les poids moyens des prises d'essai sont les suivants :

Humidité et incinération immédiate.........	100 à 150 gr.
Echantillons conservés en flacons...........	150 à 250 gr.
Echantillons en tubes........................	15 à 30 gr.

La valeur d'un échantillonnage ne dépend pas seulement des manipulations, mais aussi de l'homogénéité de la matière qui sert aux prélèvements. Cette homogénéité ne peut être établie que par des séries d'analyses effectuées par la même méthode, dans les mêmes conditions, sur des séries d'échantillons, provenant d'un seul pied ou de pieds différents, mais récoltés en même temps et au même endroit. Sur un millier de dosages effectués depuis le début de nos recherches, nous n'avons rencontré que quelques chiffres aberrants, et encore nous ne sommes pas certains qu'ils soient réellement aberrants. D'autre part, en ce qui concerne l'humidité, nous avons vérifié que ce n'est qu'au bout de 24 heures de conservation que la dessiccation commence à se manifester.

La concordance moyenne des chiffres obtenus en série est comprise entre 1 et 2 0/0, et souvent elle est encore plus grande. Pour permettre d'en juger, nous citerons les résultats de 6 dosages d'iode total par combustion intégrale, effectués sur des tubes de lanières préparés en octobre 1924 et provenant de la même algue ou d'algues différentes. Malgré le faible poids de chaque échantillon, malgré les différences relatives d'iode fixe et d'iode volatil et malgré aussi la présence de nombreux épiphytes sur les frondes, ces 6 résultats concordent remarquablement.

	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Poids d'algue humide...	19,45	20,50	12,00	32,55	10,85	11,35
Iode fixe (1)............	0,59	0,48	0,64	0,65	0,64	0,63
Iode volatil (1).........	0,09	0,19	0,04	0,04	0,04	0,04
Iode total (1)...........	0,68	0,67	0,68	0,69	0,68	0,67

Nous aurons plus loin l'occasion de citer des résultats aussi concordants, obtenus avec des stipes.

A fortiori, l'échantillonnage est-il encore meilleur lorsqu'on se sert de flacons dans lesquels il est facile d'introduire une demi-fronde, ou bien deux ou trois stipes.

III. Méthodes d'analyse.

Nous dosons l'iode des algues des trois façons suivantes :

a) *Incinération en deux temps et dosage au nitrite.*

b) *Epuisement par le bisulfite de chaux, oxydation permanganique et titrage sous la forme d'acide iodique.*

c) *Combustion des algues dans un courant d'oxygène, dosage de l'iode fixe à l'état d'acide iodique comme en* b), *fixation de l'iode volatil par l'argent, réduction électrolytique de l'iodure formé et titrage au nitrite.*

(1) Ces chiffres sont rapportés à 100 p. d'algues sèches. Les dosages par incinération ont donné en moyenne 0,69 0/0.

a) *Analyse par incinération.*

Ce procédé, classique, n'a besoin que d'être sommairement décrit : L'échantillon (rouleaux de lanières ou fragments de stipes), pesant de 100 à 150 gr., est chauffé dans une capsule, sans dessiccation préalable, au four à moufle, à la température du rouge sombre jusqu'à carbonisation complète. La masse charbonneuse est broyée avec de l'eau, filtrée et lavée ; filtre et charbon sont séchés et incinérés complètement. Les cendres sont lavées à l'eau, les deux filtrats réunis, concentrés et repassés sur un petit filtre pour séparer un peu de sulfate de chaux. La solution d'iodure ainsi obtenue (100 cc. environ) est introduite dans un décanteur de 250 cc. renfermant déjà 50 cc. de tétrachlorure de carbone pur, additionnée avec précaution de 10-15 cc. d'acide sulfurique à 5 0/0 (effervescence due aux carbonates), puis de 3 cc. de nitrite de soude à 1 0/0 (1) ; on agite, on laisse reposer et on décante la solution iodée dans un goulot émeri de 250 cc. sans faire passer le douteux ; on épuise de nouveau le liquide aqueux par 25 cc. de tétrachlorure, on décante et on continue ainsi, jusqu'à obtention d'un liquide incolore. L'iode est titré ensuite directement par l'hyposulfite N/10 à décoloration.

En pratique, 3 ou 4 épuisements suffisent. Dans les cas de fortes quantités d'iode, il n'est pas nécessaire de laver l'extrait chlorocarbonique à l'eau ; lorsqu'il s'agit de milligrammes d'iode, il est nécessaire, avant d'ajouter l'hyposulfite, d'enlever par l'eau la trace d'acide entraînée, et de réépuiser par le tétrachlorure le liquide de lavage.

La précision du titrage est de l'ordre de la demi-goutte, soit du demi-milligramme ; en pratique, les pourcentages obtenus sur deux échantillons de même provenance concordent à 1 ou 2 unités près de la 2e décimale. Le titrage à l'hyposulfite peut être effectué à la lumière. Les cendres insolubles ne renferment jamais de periodate de chaux. Le tétrachlorure qui a servi aux dosages est lavé à la soude et distillé au bain-marie avant d'être employé à nouveau.

b) *Analyse par le bisulfite et le permanganate.*

La seule partie originale de ce procédé est l'épuisement par le bisulfite de chaux ; ce dernier réactif a l'avantage de durcir le tissu cellulosique, d'insolubiliser l'algine et de ne laisser passer en solution que la laminarine et le fucosane avec les sels et la totalité de l'iode qui est fixé, dans ces conditions, à l'état d'iodure non volatil.

L'avantage du procédé est de permettre de traiter au besoin un gros échantillon (300-400 gr.), puis de doser l'iode dans des tissus qui ont été soumis à l'action de certains réactifs. Enfin, la précision

(1) La quantité de nitrite ajoutée est un peu supérieure à la moitié de celle qui correspond à l'équation : $NO^2H + HI = H^2O + NO + I$. En présence de l'air et de l'eau, NO redonne NO^2H et NO^2H qui réagit à nouveau. On évite ainsi toute formation d'iodate.

est augmentée du fait que la quantité d'iode titrée finalement est égale à 6 fois la quantité initiale, ce qui diminue considérablement l'importance des erreurs de lecture.

On a fait à ce procédé l'objection de principe, que l'on titrait l'iodate formé par l'iodure de potassium. A cela nous répondrons que la méthode a été instituée et vérifiée par de nombreux auteurs, que nous l'avons étalonnée nous-mêmes par rapport à l'iodure de potassium pur, dissous dans l'eau et dans un extrait bisulfitique d'algues non iodées, et enfin, que nous avons contrôlé les résultats qu'elle donne avec ceux fournis par les autres méthodes. Nous avons vérifié aussi que le chauffage avec le bisulfite ne provoque aucune perte par volatilisation d'acide iodhydrique.

Le mode opératoire adopté au début de nos recherches a subi fort peu de modifications ; il a été étudié avec le plus grand soin, et aujourd'hui toutes les causes d'erreur sont connues et faciles à éviter. Voici la forme définitive que nous avons adoptée :

L'*épuisement* est fait dans un ballon de 1000 ou 2000 cc., surmonté simplement d'un bouchon et d'un tube vertical. On y introduit l'échantillon pesé (rouleaux de lanières ou fragments de stipes) avec un volume exactement mesuré de bisulfite de chaux dilué (en moyenne, pour 100 p. d'algues humides, 100 cc. de bisulfite de chaux de D = 1,06 à 1,07 et 900 cc. d'eau). S'il s'agit d'un échantillon conservé en flacon avec un réactif approprié, on décante le liquide dans le ballon, on sort les algues avec une pince en nickel en les recueillant dans une capsule, on les découpe en fragments qu'on introduit dans le ballon avec la pince, et on rince ensuite pince, ciseaux et capsule avec un volume d'eau exactement mesuré. Le transvasement se fait ainsi sans aucune perte. On chauffe alors le ballon pendant quelques heures au bain d'eau bouillante, en agitant de temps en temps. Après refroidissement complet, le liquide, à peine trouble, est filtré dans un flacon sec sur un peu de coton de verre non tassé.

L'*oxydation* de l'extrait ainsi obtenu est effectuée en général sur deux prises d'essai de 100 cc. On se sert pour cela de fioles coniques de 1 l. 1/2 à 2 litres. A chaque prélèvement, on ajoute de 30 à 50 cc. de lessive de soude pure (odeur nettement basique), puis, suivant les cas, 200, 300 ou 500 cc. de permanganate à 5 0/0 ; il est avantageux d'introduire du premier coup tout le permanganate nécessaire, ce qui évite la précipitation de matières organiques gélatineuses plus difficiles à oxyder. On chauffe alors 3 heures au bain-marie en agitant fréquemment, et en rajoutant au besoin du permanganate jusqu'à coloration violette persistante.

L'oxydation terminée, on additionne chaque dosage de 150 cc. d'acide acétique (effervescence), puis on refroidit complètement, on ajoute encore un même volume d'acide acétique, puis de l'eau oxygénée pure à 20 volumes (effervescence), jusqu'à disparition du bioxyde de manganèse ; la liqueur doit alors être rigoureusement incolore.

Il reste à ajuster les dosages, c'est-à-dire à détruire exactement l'excès d'eau oxygénée par le permanganate à 5 0/0 ; cet ajustage exige une certaine pratique, mais il est très précis et assez rapide

si l'on procède par additions alternées d'eau oxygénée diluée (5 vol.) et de permanganate à 1 0/0. Pratiquement, nous arrêtons l'ajustage lorsque la coloration produite par la dernière goutte de permanganate ne se détruit qu'après nue demi-heure. La solution doit être maintenue nettement acétique.

On abandonne ensuite les dosages jusqu'au lendemain, pour permettre à l'oxygène dissous de se dégager, puis on ajoute 45 à 50 cc. d'acide chlorhydrique pur, 10 gr. d'iodure de potassium, et après 3 à 4 heures de repos à l'obscurité, on titre à l'hyposullite décinormal en présence d'empois de fécule. Les résultats de deux titrages d'un même extrait doivent concorder à 0,1–0,2 cc. près.

Les précautions essentielles à prendre sont d'oxyder brutalement et très complètement la matière organique et de n'effectuer les additions d'eau oxygénée que lorsque la solution est complètement refroidie; faute de cette précaution, une partie de l'acide iodique est réduite catalytiquement par l'eau oxygénée avec formation d'iode naissant, qui réagit sur l'acide acétique en donnant des acides iodacétique et di-iodacétique; en ce cas, l'addition d'acide chlorhydrique produit presque toujours une libération d'iode.

Le *calcul* du titre comporte la détermination de la dilution; nous admettons, et ceci est justifié par de très nombreux étalonnages, que, après chauffage, l'iode est réparti uniformément dans le liquide retenu par les tissus et dans le liquide extérieur. Il suffit donc de connaître l'humidité moyenne des algues et les volumes de réactifs (eau, bisulfite, etc.) employés.

Soit par exemple une fronde de poids 182gr,75, tenant 79,4 0/0 d'eau, conservée avec 350 cc. de saumure de chlorure de potassium et additionnée pour l'épuisement de 700 cc. de bisulfite dilué.

Le volume total de liquide est donc de 1195 cc.

L'oxydation est faite sur 100 cc. et le titrage a exigé 18,1 cc. d'hyposulfite équivalant à 12 gr. d'iode au litre. Le titre rapporté au tissu sec sera donc donné par l'équation :

$$x = \frac{18.1 \times 12}{6} \times \frac{1195}{100} \times \frac{100}{37.65} = 1.15 \ 0/0$$

Nous discuterons plus loin la valeur de la méthode au point de vue de l'extraction totale de l'iode. Pour donner une idée de la précision du dosage à partir des extraits, nous citerons l'essai suivant :

Un extrait bisulfitique d'*Himanthalia lorea*, dont la teneur en iode est extrêmement faible (inférieure à 0,02 0/0), a été préparé dans les conditions habituelles; on a ajouté à 100 cc. de cet extrait, 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium renfermant 12gr,695 d'iode au litre; après oxydation, titrage et défalcation de la trace d'iode provenant des *Himanthalia*, nous avons retrouvé une quantité d'iode correspondant à une teneur de 12gr,697 par litre.

Pratiquement, dans le cas de tissus bien échantillonnés, la précision de la méthode, toutes opérations comprises, et de l'ordre du *centième*.

Voici, d'autre part, quelques chiffres obtenus sur des extraits

divers, provenant d'un même lot d'algues, conservées en vrac dans un sac et non échantillonnées :

I.....	0,392	0,392	0,387	0,391	0,387	0,393
II....	0,418	0,418	0,418			
III....	0,396	0,399				
IV....	0,412	0,413				

(c) *Méthode d'analyse intégrale par combustion.*

Cette méthode a été instituée pour parer aux erreurs possibles provenant soit d'une volatilisation d'iode pendant l'incinération, soit d'une extraction incomplète de l'iode des tissus par le bisulfite

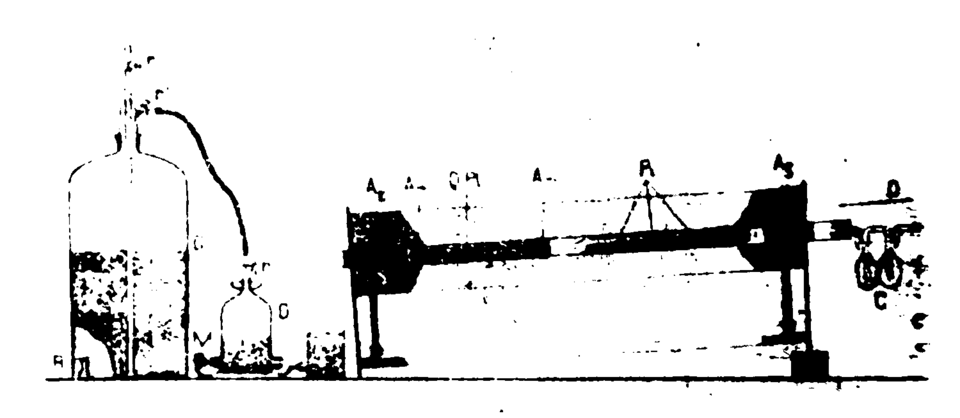


Fig. 2.

de chaux. Elle permet en effet de doser simultanément l'iode fixe et l'iode volatil quand il s'en forme et de vérifier que les gaz qui se dégagent ne renferment pas la moindre trace d'iode ; à ces avantages, elle joint celui de permettre de déceler facilement la présence d'étain volatil ; enfin elle nous donnera le moyen d'étudier les gaz résultant de la calcination des tissus.

En principe, la méthode de combustion intégrale ne diffère pas du procédé de Dennstedt, sauf en ce qui concerne le dosage ultérieur de l'iode. Elle consiste à brûler les algues dans un courant d'oxygène, en présence de quartz platiné ; l'iode volatil est arrêté intégralement par une toile d'argent, qui est ensuite soumise à l'électrolyse ; l'iode fixe est dosé dans le résidu par la méthode au permanganate. Comme ce procédé élimine toutes causes d'erreur, et qu'il est susceptible d'être étendu à l'analyse des composés minéraux fixes et volatils d'origine biologique, nous allons le décrire d'une façon détaillée.

Appareil. – L'appareil (*fig.* 2) est constitué par un tube de verre pyrex (1) dont l'une des extrémités est soudée à une tubulure de

(1) Nous nous servons aussi d'un tube de quartz mi-opaque, mi-transparent.

moindre diamètre en forme de baïonnette; l'extrémité de celle-ci aboutit sans connexions à l'intérieur d'un appareil Dupré D garni de mercure et de potasse. La tubulure supérieure de l'appareil Dupré est reliée par un caoutchouc à vide à un gazomètre en verre G qui sert d'aspirateur et grâce auquel on maintient dans le Dupré une légère dépression destinée à empêcher toute fuite; le flacon réservoir à potasse et la cloche communiquent par un tuyau de caoutchouc muni d'une pince de Mohr, de sorte qu'on peut isoler les deux récipients pendant la combustion. L'oxygène provenant d'un gazomètre ordinaire traverse un Cloez à eau ou à acide sulfurique C, ce qui permet de régler la vitesse du courant gazeux.

Dans le tube à combustion on dispose d'avant en arrière : une toile d'argent Ag, légèrement calcinée et pesée (1) ; un tampon d'amiante calcinée ; une couche de quartz platiné de 15 cm. environ ; un deuxième tampon d'amiante ; le tube renfermant l'échantillon d'algues ouvert aux deux extrémités au moment même de l'opération (2) et entouré d'un fil de platine pour éviter toute adhérence de verre à verre ; enfin une 2e toile d'argent qui est destinée à arrêter les vapeurs d'iode en cas de retour en arrière.

Marche de la combustion. — L'appareil étant ainsi disposé, et le tube à combustion étant placé sur une grille, on règle le courant gazeux et l'aspiration du gazomètre, on chauffe au rouge le quartz platiné, un peu moins fortement (rouge sombre) la toile d'argent avant, puis la toile d'argent arrière, et enfin on allume en veilleuse un brûleur sur deux au-dessous du tube qui contient les algues.

Dans la 1re phase de l'opération, on réalise la dessiccation progressive des tissus, l'eau étant entraînée à température aussi basse que possible par le courant d'oxygène ; cette dessiccation est indispensable si l'on veut éviter des emballements lors de la calcination et si l'on veut être certain de maintenir toutes les cendres iodées dans le tube à échantillon ; elle dure de 3 à 4 heures.

La dessiccation achevée, on procède à la combustion proprement dite en augmentant très lentement et d'avant en arrière la flamme de chacun des brûleurs. C'est, en général, à ce moment qu'on aperçoit la formation sur la toile d'argent du dépôt d'iodure et d'étain ; il y a aussi, presque toujours, sulfuration de la toile, mais le sulfure d'argent est décomposé ultérieurement lorsque l'incinération est achevée et que l'oxygène est en excès. Malgré toutes les précautions, il se produit quelquefois, au cours de la combustion, de petites explosions locales qui provoquent un entraînement de produits goudronneux sur la toile et jusque dans l'appareil Dupré ; nous avons vérifié maintes fois que ces emballements n'entraînent aucune perte d'iode.

(1) Au début, nous avons employé une 2e toile d'argent témoin, mais nous avons supprimé cette dernière après avoir constaté maintes fois que l'iode volatil est toujours arrêté intégralement par la première toile.

(2) Bien entendu, les deux extrémités détachées du tube à échantillon sont introduites dans l'appareil, en avant du tube lui même, ce que ne représente pas la figure ci-contre.

Lorsque la combustion proprement dite est achevée, on élève la température au rouge sombre et on accélère un pen le courant d'oxygène. L'opération est terminée (durée totale une journée) lorsque les cendres sont devenues grisâtres et que le charbon a à peu près disparu.

Disons tout de suite qu'en aucun cas la potasse du Dupré ne contient d'iode ; nous avons même pris la précaution de faire repasser les gaz provenant de plusieurs combustions dans un nouveau tube et nous avons pu ainsi nous assurer de l'absence complète d'iode dans ces gaz. Tout l'iode se trouve donc dans les cendres et sur les toiles d'argent.

Préparation et régénération du quartz platiné. — On obtient un quartz très actif en broyant du chlorure de platine pur solide avec environ 10 p. d'essence de romarin, et en immergeant dans la pâte brune, assez fluide, des petits fragments de quartz concassé et calciné ; la masse est alors transportée sur un entonnoir muni d'une plaque de Witt ; pour augmenter l'épaisseur de la couche de platine, on fait repasser plusieurs fois le liquide d'égouttage ; finalement on essore, on sèche à l'étuve et on calcine au four à moufle. Dans ces conditions le platine est assez adhérent.

Après un certain nombre de combustions, le quartz est encrassé. On peut l'attaquer par l'eau régale, purifier le platine dissous à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque et retransformer ce dernier en chlorure de platine pur. On peut aussi, après un grillage préalable dans le tube ou dans le four à moufle, soumettre le quartz platiné à l'action d'un courant d'hydrogène au rouge.

Si le gaz qui a passé sur le platine est dirigé dans uue solution de nitrate d'argent, il se forme une quantité variable mais pondérable d'un précipité noir constitué surtout par de l'argent métallique. L'analyse spectroscopique du précipité (1) et du résidu d'évaporation de la solution a révélé, en outre, la présence de bismuth, de plomb et d'étain. Des essais à blanc, effectués sur du quartz neuf et avec le même hydrogène, ont toujours donné un résultat négatif ; on observe seulement une coloration brun foncé du tube pyrex, qui se produit aussi en l'absence de platine et qui est due à la réduction de l'arséniate du verre. Il résulte de là que la calcination des algues fournit, en atmosphère oxydante, des composés volatils de l'étain, du plomb et du bismuth ; nous avons toutes raisons de penser que ces éléments sont volatilisés à l'état d'hydrures dont la stabilité en milieu oxygéné est explicable par leur très grande dilution. Nous reviendrons d'ailleurs ultérieurement sur cette question.

Dosage de l'iode dans les cendres fixes. — Cet iode se trouve surtout sous la forme d'iodure accompagné généralement de traces d'iodate soluble.

Après refroidissement et enlèvement de la toile d'argent arrière, on retire le tube qui contient les cendres en se servant d'un crochet en fil de nickel que l'on engage dans une spire du fil de platine.

Le tube et ses extrémités sont traités dans un verre à pied par

(1) Effectuée par M. Bardet.

de l'eau bouillante ; on détache les particules qui adhèrent au verre à l'aide d'un agitateur. Le lavage est terminé en milieu acétique. Le résidu ne contient jamais de periodate de chaux.

On transvase ensuite liquide et solide dans une fiole conique, on ajoute 50 cc. de lessive de soude, 100 à 200 cc. de permanganate de potasse à 5 0/0, et on chauffe le tout pendant 2 jours au bain-marie en veillant à ce qu'il y ait toujours un excès de permanganate. Dans ces conditions, la matière organique incomplètement incinérée est oxydée complètement, à part un léger résidu charbonneux, et la liqueur qu'on obtient ensuite, après le traitement usuel par l'acide acétique et l'eau oxygénée (voy. p. 1472), est sensiblement incolore. On filtre alors sur papier, on ajuste et on titre l'acide iodique formé en opérant comme il a été dit précédemment.

Nous avons vérifié que, si la combustion est poussée suffisamment loin, la trace d'iode retenue par le charbon est négligeable. La quantité d'iode calculée d'après le titrage à l'hyposulfite est égale, bien entendu, à 6 fois la quantité préexistant dans l'échantillon. La précision du titrage étant de l'ordre de $0^{cc},1$ d'hyposulfite $n/10$ et le volume moyen de liqueur titrée employé pour une combustion étant de 30 cc., on voit que la méthode d'analyse comporte une exactitude du 1/300e environ.

Dosage de l'iode volatil. — Ce dosage a été effectué d'abord par une méthode néphélométrique basée sur la réaction de Denigès :

On laisse digérer à froid les toiles dans une solution de cyanure de potassium à 0,6 0/0, qu'on renouvelle 3 ou 4 fois; dans ces conditions, l'iodure d'argent se dissout intégralement avec un peu d'argent métallique. Les liqueurs de cyanuratiou sont alors réunies, additionnées de 1/3 volume d'ammoniaque pure, puis goutte à goutte de nitrate d'argent En présence d'iodure il se produit un louche ou même un précipité blanc jaunâtre opalescent dont on peut apprécier assez facilement le poids par comparaison avec des témoins qu'on prépare au moment même avec des quantités connues d'iodure.

C'est en opérant ainsi que, pour la première fois, avec des algues d'automne 1924, nous avons observé la transformation brusque du précipité blanc, même à l'abri de la lumière, en flocons noirs, et que nous avons été amenés à rechercher et à caractériser l'étain volatil.

Pour les dosages tout à fait rigoureux, la méthode néphélométrique est remplacée par un dosage électrolytique, dont la précision, de l'ordre du centième, a été établie par étalonnage avec des toiles d'argent iodées de titre connu (1).

L'électrolyse s'effectue en solution sulfurique à 2 0/0, avec un potentiel aux bornes de 4 volts et un ampérage moyen de 0,2 A. La cuve est constituée par un récipient cylindrique de 300 cc., muni d'un robinet à sa partie inférieure ; l'anode est une lame de platine

(1) L'ioduration des toiles d'argent est réalisée en calcinant une quantité convenable d'iodure de calcium ioduré, et en entraînant, par un courant d'air, l'iode libéré sur la toile chauffée. L'augmentation de poids de la toile correspond à l'iode fixé.

de 3-4 cm^2; la cathode, qui est la toile d'argent elle-même, est suspendue à un fil de platine. Dans ces conditions, il y a réduction cathodique de l'iodure d'argent, et l'acide iodhydrique formé est oxydé à l'anode en acide iodique. Lorsque ce dernier a atteint une certaine concentration, la force contre-électromotrice augmentant limite l'oxydation à la libération de l'iode, et une zone brunâtre apparaît au niveau inférieur des électrodes. Sans interrompre le courant, on soutire le liquide en le faisant couler dans une solution diluée de sulfite de soude de titre connu, on renouvelle l'électrolyte et on continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de coloration, ce qui arrive après 2 ou 3 décantations.

Après avoir rincé la cuve et les électrodes, on réunit les liquides dans un décanteur, on ajoute du tétrachlorure de carbone, de l'acide sulfurique dilué et un léger excès de nitrite, puis on achève le dosage comme dans le cas de la méthode par incinération, en ayant soin toutefois d'effectuer le lavage supplémentaire dont il a été question plus haut et de titrer l'iode par de l'hyposulfite $n/50$.

Depuis un certain temps, nous avons trouvé avantageux de suspendre la toile d'argent iodée qui sert de cathode, à l'intérieur d'une petite cloche cylindrique immergée dans le liquide acide et dont la partie supérieure est munie d'une tubulure à robinet ; on évite ainsi toute perte d'iode par diffusion lors de l'arrêt de l'oxydation anodique, et, de plus, on peut faire passer les gaz de réduction cathodique, en se servant d'un aspirateur (vase de Mariotte) dans un barboteur à nitrate d'argent. Dans certains cas, la présence d'étain volatil fixé par l'argent a pu être décelée par la coloration et même la précipitation du métastannite d'argent blanc, puis rose, signalé autrefois par Ditte (1).

Etalonnage de la méthode de combustion intégrale. — Pour établir que cette méthode est applicable à tous les composés iodés, fixes ou volatils, minéraux ou organiques, susceptibles d'exister dans les algues, nous l'avons étalonnée avec de l'*iodoforme*, corps extrêmement volatil, du *toluène p-iodé*, composé organique très stable, et de l'*iodure de calcium iodé*, de titre en iode exactement connu ; ce dernier fournit, par calcination, de l'iode libre et du periodate de chaux, insoluble dans l'eau et les acides faibles, mais complètement décomposable par les acides minéraux. Les résultats obtenus sont consignés ci-dessous : ils sont très satisfaisants :

	Iode théorique	Iode trouvé
	gr	gr
Iodoforme	0,3005	0,3000
Toluène p-iodé	0,4609	0,4569
Iodure de calcium iodure	0,3068	0,2921

Dans le cas du toluène iodé, l'affinité de l'iode pour le noyau aromatique est si forte que la majeure partie du produit a passé sans altération sur le quartz platiné et qu'il ne s'est décomposé qu'au contact de l'argent chauffé en donnant du p-ditolyle, qui s'est déposé à l'extrémité du tube sous la forme de cristaux blancs.

(1) *C. R.*, t. 94, p. 1114.

En ce qui concerne le dosage de l'iode dans le periodate, nous avons opéré de la façon suivante : la nacelle contenant le résidu de la calcination a été placée dans une conserve, sous une couche de sulfite de soude dilué, et, au moyen d'un tube à brome immergé, on a fait couler sur le produit de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution complète; l'acide periodique a éte instantanément réduit en iode puis en iodure par le sulfite. La solution a ensuite été traitée comme d'habitude par le permanganate en présence de soude.

Conclusions. — Etant donné que les algues ne renferment, en dehors de traces indosables d'argent, aucun métal capable de former avec l'iode de composé fixe non décomposable par les alcalis ;

étant donné qu'aucun résidu de calcination provenant de la combustion ou de l'incinération de *L. flexicaulis* ne renferme de traces de periodate de chaux ;

étant donné enfin que les composés organiques iodés les plus volatils et les plus stables cèdent intégralement leur iode à une toile d'argent quand on les combure dans les conditions indiquées : *il est permis d'affirmer que la méthode de combustion intégrale fournit des taux d'iode égaux, au 1/100e ou au 1/50e près, à ceux qui existent réellement dans les échantillons au moment où on les combure.*

Malheureusement, cette méthode a deux inconvénients :

Le premier, c'est qu'elle est difficilement applicable aux algues réellement fraîches, en raison du matériel un peu compliqué qu'elle nécessite (1).

Le second, qui est la conséquence du précédent, c'est que jusqu'à présent elle a impliqué la conservation plus ou moins prolongée des échantillons destinés à l'analyse. Or, l'expérience a montré que, même conservés en vase clos, les tissus d'algues peuvent subir, dans le temps, des variations oscillantes du taux d'iode dont je parlerai dans une prochaine communication ; il en résulte que souvent le phénomène de dissimulation avait disparu ou tout au moins diminué lorsque les combustions étaient faites après 48 heures.

La méthode de combustion intégrale ne peut donc, en général, être employée isolément, mais elle peut et elle doit être appliquée concurremment à la méthode d'incinération immédiate et au dosage des extraits bisulfitiques qui jusqu'à présent ont seuls pu être préparés sur place. Il est évident que cette remarque ne s'applique pas aux algues stabilisées définitivement, dans lesquelles l'accroissement de l'iode a atteint son maximum.

Nous allons, par conséquent, montrer que la combinaison de ces trois méthodes établit d'une façon absolue, dans des cas bien déterminés, l'existence de l'iode dissimulé.

(1) Grâce à l'installation d'un appareil à gaz que M. le Professeur Caullery a bien voulu faire monter au Laboratoire de Wimereux, nous pensons pouvoir l'an prochain comburer sur place des échantillons tout à fait frais.

IV. Démonstration de l'existence de l'iode dissimulé dans les stipes de printemps.

Les expériences ont porté sur un lot de stipes (1) de *L. flexicaulis* récoltés aux Iles Saint-Quay (partie occidentale de la baie de Saint-Brieuc) en mai 1924. Ce lot a été réparti de la façon suivante :

Deux échantillons ont été séchés à l'étuve et incinérés ultérieurement. Quatre stipes ont été enflaconnés de suite dans quatre flacons bouchés à l'émeri, préalablement tarés, et additionnés d'eau de mer tenant en dissolution 6 0/0 de chlorure de potassium ; le volume de solution introduit dans chaque flacon a été mesuré exactement et la densité de la saumure a été déterminée de suite. Les flacons ont été pesés après remplissage. Dans ces conditions, le poids de chaque échantillon a été déduit facilement, et le calcul de dilution dont nous avons parlé plus haut a pu être effectué, puisque l'humidité était dosée simultanément.

Les divers échantillons ont été ensuite analysés par bisulfitage à des intervalles de temps égaux, à raison d'un échantillon par semaine. Voici les résultats obtenus :

Titre obtenu par incinération après dessiccation....... 0,91-0,92

Titres des échantillons conservés dans la saumure pendant :

10 jours	17 jours	24 jours	31 jours
0,35	0,34	0,24	0,36 (2)

Ces titres sont déduits, bien entendu, de la composition de l'extrait.

Les stipes séparés par décantation renfermaient une certaine proportion de liquide qu'il a été facile de calculer en tenant compte de la dilution totale (humidité et réactifs) et du volume de saumure recueilli par décantation. Ils ont été séchés, puis incinérés, et l'iode a été dosé dans les cendres solubles. Résultat du dosage :

Iode calculé en admettant une répartition proportionnelle au volume de liquide retenu : 0gr,0308.

Iode dosé : 0gr,0307.

Les cendres insolubles ont été examinées au point de vue du periodate de chaux. Résultat : Néant.

Enfin, une portion d'un autre échantillon de stipes provenant d'un traitement identique a été séchée et brûlée dans l'appareil à combustion intégrale. Résultat : Iode volatil, néant.

D'ailleurs les stipes de printemps, chauffés à 100°, ne donnent *jamais* d'iode volatil.

(1) Les stipes ont été sectionnés au-dessus du point vital, condition essentiellement favorable pour le maintien du taux bas.

(2) Des essais du même ordre ont été faits avec d'autres réactifs, nous y reviendrons plus loin.

Il en résulte que le taux faible 0,24-0,36, qui s'est maintenu pendant plus d'un mois dans des stipes conservés dans une saumure de chlorure de potassium, représente bien la totalité de l'iode que contiennent ces derniers. Des stipes identiques chauffés à 100° fournissent une teneur environ triple Il en résulte que, dans les premiers, il existe une quantité dosable d'iode complètement dissimulé susceptible de se transformer en iode normal, à moins que l'on admette, ce qui est peu vraisemblable, que le chlorure de potassium provoque la transformation inverse. Toutes nos expériences démontrent que c'est la première alternative qui est la vraie. Mais, dans l'un comme dans l'autre cas, l'existence d'une forme dissimulée de l'iode, ne présentant temporairement aucune des propriétés chimiques de l'iode, est rigoureusement démontrée.

Cette expérience est la plus complète que nous ayons réalisée. Mais nous en avons fait un certain nombre d'autres analogues à la précédente qui portent sur un plus petit nombre d'échantillons, et qui ne sont pas moins démonstratives.

V. Démonstration de l'existence de l'iode dissimulé dans les stipes d'automne.

Cette expérience qui a porté sur des stipes de *L. flexicaulis* récoltés à Wimereux en novembre 1924 a donné des résultats tout aussi probants et intéressants :

Deux stipes, l'un munis du point vital, l'autre séparé de ce dernier, ont été introduits de suite après la récolte dans des tubes pyrex tarés, et plongés après fermeture dans une saumure de chlorure de calcium portée à 120-125° ; ils ont été maintenus une 1/2 heure à cette température. Ultérieurement, ils ont été analysés par combustion intégrale. Résultats :

	Iode total	Iode volatil	Étain volatil
Stipe avec point vital....	0.58 0/0	néant	beaucoup
Stipe sans point vital....	1.18	0.02	néant

Nous ne voulons pas discuter ici la portée de cette expérience qui n'est que la continuation d'un essai antérieur effectué sur des stipes de l'Ile Bréhat de septembre 1921, et qui a fourni des résultats du même ordre, sauf en ce qui concerne l'étain volatil dont nous ignorions alors l'existence (0,40 0/0 pour le stipe avec point vital, 0,80 pour l'autre). Nous nous bornons à constater un nouveau cas absolument indiscutable de dissimulation de l'iode et à signaler, en passant, que le maintien du point vital avec le stipe a exclu *sans aucune exception*, pour l'été et l'automne de 1924 la production d'iode volatil dans les échantillons chauffés brusquement à 120°.

VI. Démonstration de l'existence de l'iode dissimulé dans les frondes sporulées d'automne.

Cette expérience effectuée dans des conditions tout à fait semblables à la précédente, a porté sur des frondes de *L. flexicaulis* récoltées aux Iles Saint-Quay en octobre 1924; elle a fourni les résultats suivants :

	Titre en iode	Iode volatil	Étain volatil
	0/0	0/0	
Frondes chauffées avec le point vital.	0.45	0.06	trace
Frondes chauffées sans point vital ...	0.68	0.09	trace

La différence entre cette expérience et la précédente réside dans le fait que, avec les deux échantillons, on a recueilli sur la toile d'argent un peu d'iode volatil (1/7e de la quantité totale) et des traces d'étain volatil.

Si la méthode de combustion intégrale avait été instituée un an plus tôt, elle eût permis de confirmer les nombreux résultats obtenus par incinération et par bisulfitage ; ces dernières expériences ont fourni pour le taux bas des chiffres compris entre 0,70 et 0,75, et pour le taux d'accroissement maximum des chiffres compris entre 1 et 1.08. Le rapport de ces taux n'est pas éloigné du rapport 0,45/0,68 obtenu en 1924 ; nous le retrouvons cette année, à peu près tel qu'il était en 1923 : 0,78/1,1.

VII. Conclusions.

Nous estimons que l'ensemble de ces expériences suffit pour établir *analytiquement* l'existence de l'iode dissimulé, tel qu'il a été défini au début de ce mémoire.

Si nous n'avions pas eu d'autre preuve que celles qui résultent de ces dosages, nous nous serions bornés à publier nos résultats sans en tirer de conséquences, et sans formuler aucune interprétation.

Mais la signification biologique du phénomène de dissimulation de l'iode nous est apparue tellement claire que nous avons été encouragés à formuler une interprétation et à chercher des vérifications positives ; celles-ci ont été à tel point facilitées par la découverte du rubidium que je ne doute pas un instant de réussir, dans les mémoires qui suivront, à apporter les certitudes qu'on doit exiger avant d'admettre définitivement la réalité d'un phénomène en apparence aussi nouveau.

NOTES DE LABORATOIRE

La préparation de la nitro-6-phéaanthroline-4.10; par MM. A. KORCZYNSKI et W. BRYDOWNA.

(16.9.1925.)

Skraup a démontré (1) que les phénylènediamines subissent la transformation quinoléique en formant les phénanthrolines, combinaisons dans lesquelles le noyau benzénique est condensé de la manière angulaire avec deux noyaux pyridiques. Il existe donc trois phénanthrolines isomères dérivées de trois phénylènediamines. Si le groupe méthylique, comme substituant du noyau benzénique dans la phénylènediamine, se trouve dans une telle position que les noyaux pyridiniques peuvent s'unir avec le benzénique seulement d'une manière linéaire, comme c'est le cas du diméthyl-1.4-diamino-3.6-benzène, la synthèse de Skraup fournit une combinaison aminoquinoléique (2). C'est-à-dire que les conditions, citées plus haut, empêchent un des groupes NH^2 d'entrer en réaction et provoquent la formation d'un unique noyau hétérocyclique. Nous avons voulu voir si le groupe nitro en position méta dans le nitro-1-phénylènediamine-3.5 exerce une influence négative sur la formation de la phénanthroline; la fermeture d'un noyau doit, en effet, s'effectuer en position ortho par rapport au groupe NO^2. On ne pourrait pas ignorer cette influence parce que le groupe NO^2 empêche la formation d'un dérivé diphénylméthanique par condensation de la nitro-1-phénylènediamine-3.5 avec l'aldéhyde formique (3).

La méthode originale de Skraup ne nous a pas permis d'obtenir la nitro-6-phénanthroline-4.10; nous l'avons obtenu cependant en nous servant de la modification de cette méthode due à Knueppel (4). Le mélange de 6 gr. de la nitro-1-phénylènediamine-3.5 (obtenue par réduction du trinitrobenzène avec Na^2S en solution aqueuse), 14 gr. d'acide sulfurique conc., 14 gr. de glycérine et 9 gr. d'acide arsénique a été chauffé sur le bain de sable jusqu'à une vive réaction. Quand la réaction s'est calmée, le mélange a été encore chauffé pendant 4 heures à 140°-150°.

(1) *Monatsh.*, 1882, t. **3**, p. 571; 1883, t. **4**, p. 603; 1884, t. **5**, p. 531.

(2) MARCKWALD, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 1021; *Lieb. Ann.*, 1893, t. **274**, p. 336.

(3) KORCZYNSKI et PIASECKI, *Bull. Acad. Cracovie*, 1917, p. 336; *Chem Zentr.*, 1921, t. 1, p. 866. Le point de fusion de la nitrophénylènediamine, imprimé par erreur 159°, doit être rectifié à 139°.

(4) *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 703.

On a épuisé le produit avec de l'eau chaude et puis avec de l'acide chlorhydrique étendu. Le liquide filtré et alcalinisé par de l'ammoniaque précipite un corps jaune pâle. Pour le purifier, on l'a cristallisé quelques fois dans l'eau bouillante et dans l'alcool étendu, en se servant du charbon animal. La nitrophénanthroline pure forme des aiguilles blanches, à reflets jaune pâle, qui fondent à 168°. Elle se dissout facilemeut dans les dissolvants organiques usuels; dans l'eau froide, elle est presque insoluble ; l'eau bouillante la dissout assez facilement. Le rendement de la réaction est 43 0/0.

Analyse. — 0gr,1088 a donné 0gr,2542 CO^2 et 0gr,0299 H^2O; 0gr,1330 a donné 21cc,3 N (T = 23°, P = 755 mm.). — Calculé pour $C^{12}H^7O^2N^3$: C 0/0, 63,9; H 0/0, 3,1; N 0/0, 18,6. — Trouvé : C 0/0, 63,7; H 0/0, 3,0; N 0/0, 18,7.

Le chlorhydrate, le sulfate et le picrate de la base obtenue sont très solubles dans l'eau. Le chlorure mercurique fournit dans la solution du chlorhydrate un précipité blanc; le mélange du chlorure mercurique et d'iodure de potassium fournit une combinaison jaune.

(Institut de Chimie organique de l'Université de Poznan).

LES ALLIAGES QUATERNAIRES

)nférence faite devant la Société Chimique de France, le 29 Mai 1925.

Par M. N. PARRAVANO

Directeur de l'Institut chimique de l'Université de Rome.

L'éclosion merveilleuse des théories de la Chimie générale dans dernière période du XIXe siècle a amené, entre autres, la solution ı problème des alliages.

Le chemin a été ouvert par l'étude des courbes de solubilité des ydrates salins; celles-ci, en permettant la construction des preiers diagrammes d'état, ont permis les premières vues d'enımble sur les températures d'équilibre entre les hydrates et les ılutions salines en fonction de la composition.

Ces connaissances donnèrent une impulsion remarquable à la ›ctrine des équilibres hétérogènes; mais, pendant plusieurs mées, on se borna à les appliquer à un petit nombre de phénoènes.

C'est seulement en 1900 que Henry Le Chatelier et Bakhuis oozeboom ont montré la validité générale des nouveaux prinpes, et en ont étendu l'application à tous les corps solides ›tenus par un procédé de fusion : le premier, par son mémoire assique sur « l'Application de la loi des phases aux alliages et ıx roches », le second par son premier fameux diagramme des liages de fer et de carbone.

Le rapprochement des alliages et des solutions salines mit à la isposition de ceux qui s'occupaient des premiers, un ensemble de octrines sûrement établies, et les connaissances sur les alliages arent ainsi se multiplier avec une rapidité dont on n'a que peu exemples dans la science.

En effet, c'est seulement au commencement de ce siècle, que arurent les premières publications dans lesquelles l'action récıroque des métaux était amplement traitée en se basant sur les ouvelles connaissances qu'on venait d'avoir tout récemment cquises.

La recherche s'est concentrée au début sur les alliages binaires, et ı plus grande partie du champ a été explorée dans sa généralité. 'étude des alliages plus complexes s'est développée plus tard, omme c'était logique, non seulement à cause des plus grandes ifficultés expérimentales, mais aussi à cause de la plus grande omplexité des rapports d'équilibre qu'on rencontre à mesure que nombre des composants croît.

On a d'abord déterminé les rapports d'équilibre dans les a... de trois métaux, et il y a seulement quelques années qu... passé à l'étude des alliages quaternaires.

Après les études théoriques de Roozeboom (1), Br... Geer (3), Schreinemakers (4), Sahmen et Vegesack (5), Ja... Parravano et Sirovich (7), Sahmen (8), on peut dire que l... des phénomènes de cristallisation que l'on peut prévoir dans alliages ternaires est aujourd'hui complet. Les recherches ... mentales sur ce sujet, au contraire, n'ont pas encore at... l'extension imposante de celles qui se rapportent aux ... entre deux métaux. Parmi ces recherches, je dois rappeler q... place d'honneur est due à celles qui ont été exécutées par ... éminent savant français, M. Charpy, qui, en 1898, décrivit ... gramme d'état, resté classique, des alliages de plomb, d... et d'étain (9).

Les connaissances sur les alliages de quatre métaux sont ... presque exclusivement bornées à ce que moi-même et mes ... borateurs, nous avons pu établir à ce propos (10). Lorsq... avons commencé nos recherches, Schreinemakers (11) avait ... la forme de certaines isothermes dans les systèmes à quatre ... posants, mais personne n'avait encore pris en considération ... leur ensemble les équilibres possibles à température variable.

Les formes d'équilibre possibles dans un système qua... sont, comme il est facile de l'imaginer, très nombreuses. J... bornerai seulement à l'illustration de certains principes fonda... mentaux qui peuvent indiquer le chemin suivi et à suivre dans ... recherche.

(1) *Zeit. Phys. Ch.*, 1893, t. **12**, p. 359; *id.* 1894, t. **15**, p. ...

(2) *Rend. Acc. Lincei* (5), 1900, t. **9**, p. 11, 232.

(3) *J. of phys. Chem.*, 1904, t. **8**, p. 257.

(4) *Zeit. phys. Chemie*, 1897, t. **22**, p. 93, 515; *id.* 18..., t. **23**; *id.* t. **25**, p. 305; *id.* 1901, t. **36**, p. 257, 413, 710; *id.* 1901, t. **37**; *id.* 1901, t. **38**, p. 227; *id.* 1903, t. **43**, p. 671; *id.* 19..., t. **5**...; *id.* 1905, t. **51**, p. 547; *id.* 1905, t. **52**, p. 513. Voir aussi « Hete... Gleichgewichte von Bakhuis Roozeboom, 3 Heft von F. A. H. S... nemakers. » (Braunschweig, Vieweg und Sohn 1911).

(5) *Zeit. phys. Chemie*, 1907, t. **59**, p. 257; *id.* 1907, t. **6**... p. ...

(6) *Zeit. phys. Chemie*, 1909, t. **67**, p. 641.

(7) *Gazzetta Chimica Italiana*, 1911, t. **41** (1), p. 1..., ...; *id.* 1912, t. **42** (1), p. 577; *id.* 1913, t. **43** (1), p. 469.

(8) *Zeit. phys. Chemie*, 1912, t. **79**, p. 421.

(9) *Contribution à l'étude des alliages* 1901, p. 2..., ... p. 1509.

(10) N. Parravano et G. Sirovich, *Gazz. Chim. Ital.* ... p. 697; *id.* 1912, t. **42** (1), p. 113, 333, 630. — N. Parravano ... (2), p. 305, 589; *id.* 1913, t. **43** (1), p. ...-469 et ... — N. Parravano ... C. Mazzetti, *id.* 1914, t. **44** (2), p. 279.

(11) F. A. H. Schreinemakers, *Zeit. phys. Ch.*, 1907, t. **59**, p. ...; t. **65**, p. 543, 583; 1909, t. **66**, p. 687, ...; 1909, t. **67**, p. ...; p. 557; 1909, t. **69**, p. 557; 1910, t. **71**, p. ...; *Proc. ... Wetensch., Amsterdam*, 1911, p. 1163; 1912, p. ...; — Voir aussi *Zeit. anorg. allg. Chemie*, 1916, t. **98**, p. 2...

Alliages constitués des composants purs.

Pour la représentation graphique d'un système à quatre composants, un seul triangle des concentrations n'est plus suffisant, mais il en faut quatre, puisque avec quatre éléments on peut former quatre systèmes d'alliages ternaires; il faut encore pouvoir représenter la proportion du quatrième élément qui vient faire partie de l'alliage. On parvient au but en ayant recours, par exemple, à un tétraèdre régulier (*fig.* 1) : les sommets de celui-ci représentent les composants; les arêtes les systèmes binaires; les faces les systèmes ternaires; les points à l'intérieur tous les mélanges quaternaires possibles.

En effet, si d'un point intérieur quelconque on trace les perpendiculaires aux quatre faces, chacune de ces droites peut représenter le poids d'un des composants, et précisément de celui qui est indiqué par le sommet opposé à la face perpendiculaire à la droite même. Et puisque, dans un tétraèdre régulier, la somme des distances qui séparent un point quelconque des faces est constante et égale à la hauteur du tétraèdre, en posant celle-ci égale à 100, ces droites perpendiculaires peuvent représenter les pourcentages des quatre composants.

Si l'on admet, par hypothèse, que les corps solides que l'on peut rencontrer dans les mélanges soient seulement les quatre métaux purs, la solidification d'un alliage quaternaire s'accomplira, en général, en quatre stades successifs; c'est-à-dire :

a) solidification d'un seul composant (cristallisation primaire);

b) solidification de deux composants ensemble (cristallisation secondaire);

c) solidification de trois composants ensemble (cristallisation tertiaire);

d) solidification de quatre composants ensemble (cristallisation quaternaire).

L'équilibre de l'alliage pendant la solidification devient successivement trivariant, bivariant et monovariant; et les points qui représentent les compositions successives du liquide varient : dans l'espace pendant qu'un seul solide se sépare, sur une surface pendant que deux solides se séparent, le long d'une courbe pendant que trois solides se séparent. Enfin, quand tous les quatre solides cristallisent, l'équilibre est invariant et la composition du liquide demeure constante pendant tout le procès de solidification. Cette composition correspond à celle de l'eutectique quaternaire.

Le tétraèdre est divisé dans son intérieur en quatre espaces, qui contiennent les mélanges qui commencent à se solidifier en séparant respectivement un des quatre composants. Les quatre espaces sont limités par six surfaces de séparation secondaire MO^1OO^2, LO^3OO^1, NO^2OO^3, GO^4OO^2, IO^4OO^3, HO^4OO^1, qui contiennent les mélanges qui commencent à se solidifier en séparant en même temps deux composants, c'est-à-dire respectivement A et C, A et D, C et D, B et D, B et C. Les six surfaces de séparation secondaire se rencontrent par trois dans les courbes de séparation

tertiaire O^1O, O^2O, O^3O, O^4O, lesquelles indiquent les compositions des mélanges qui cristallisent en séparant trois solides, respectivement A + B + C, A + C + D, A + B + D, C + B + D; et enfin les quatre courbes tertiaires se rencontrent dans l'eutectique quaternaire, O, qui donne la composition du liquide qui fournit, pendant tout le temps de la solidification, les quatre composants.

Nous allons maintenant examiner ce que deviendra un mélange

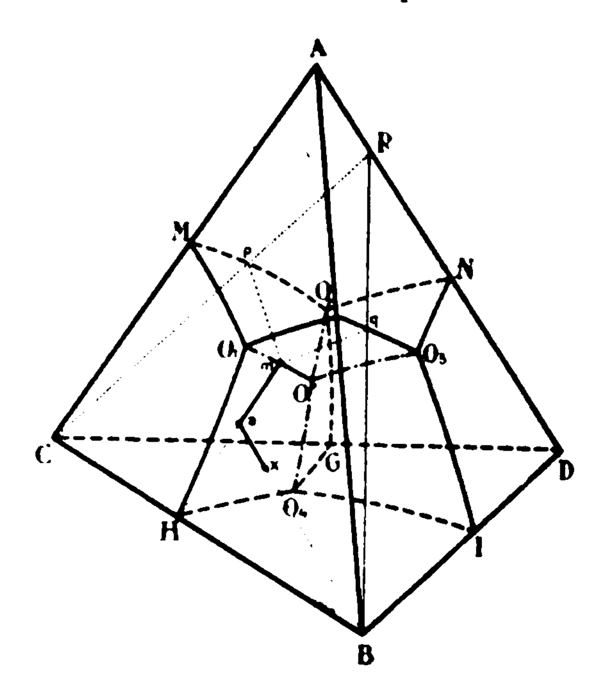


Fig. 1.

liquide *x*, (*fig.* 1) compris dans l'espace de cristallisation primaire de B.

Quand la température baisse et que la solidification commence, c'est le composant B qui se solidifie.

Pendant cette solidification, le mélange varie de composition le long de la droite B*x* dans le sens de *a*, parce que seulement sur cette droite se trouve satisfaite la condition que dans l'alliage liquide le rapport entre les trois composants A, C, D qui ne se séparent pas, demeure constant. Quand la composition est arrivée en *a*, sur la surface HO^1OO^4, commence la séparation secondaire de B et de C, ce qui ne change pas le rapport entre A et D dans le liquide. La composition de celui-ci varie alors le long de *Ham*, puisque *Ham* est l'intersection du plan CBB — dans lequel sont compris tous les mélanges qui contiennent A et D dans un même rapport — avec la surface de séparation secondaire de B et C, HO^1OO^4. Quand la composition du liquide parvient en *m*, A aussi commence à se séparer, et son point représentatif se déplace le long de la courbe de séparation tertiaire de B, C et A. O^1O, en allant de *m* vers O. En O le liquide se solidifie en conser-

vaut la même composition pendant tout le temps de la solidification.

Il résulte d'une façon évidente de la figure I que, selon la position que le point x occupe dans l'espace de séparation primaire, le liquide qui prend naissance pendant la solidification peut arriver sur la surface O^1OO^4H où B et C cristallisent, ou sur la surface O^1LO^3O où B et A cristallisent, ou même sur la surface O^3OO^4I où B et D cristallisent.

Il est possible pourtant de classifier les mélanges quaternaires, et de les réunir dans des groupements dans lesquels les séparations secondaire et tertiaire s'accomplissent de la même façon, sur les mêmes surfaces et courbes d'équilibre.

Il suffit, en effet, de considérer que, d'après ce qu'on a dit, sur une même surface secondaire arrivent les chemins de solidification de tous les mélanges qui sont compris dans les espaces délimités par les surfaces coniques ayant comme sommet le sommet du tétraèdre qui représente le composant se solidifiant le premier. et dont les génératrices sont appuyées sur les droites de séparation tertiaire.

Ces surfaces coniques divisent chaque espace primaire en trois espaces qui individualisent les mélanges dans lesquels se dépose par séparation secondaire le même couple de composants. Les mélanges qui se trouvent sur les bords des surfaces ne présentent pas de séparation secondaire; ceux qui se trouvent sur la droite d'intersection de trois surfaces coniques d'un même espace ne présentent ni séparation secondaire ni séparation tertiaire, mais ils arrivent directement à la composition de l'eutectique après la séparation d'un seul composant.

Le tétraèdre peut ainsi être considéré comme divisé en six espaces :

ABO^1OO^3, ACO^2OO^1, ADO^3OO^2, BCO^4OO^1, DBO^4OO^3 par les surfaces coniques dont on vient de parler; les mélanges renfermés dans chacun de ces espaces déposent par séparation secondaire respectivement $A+B$, $A+C$, $A+D$, $B+C$, $C+D$, $D+B$.

Quant à ce qui se rapporte à la séparation tertiaire, on peut aussi imaginer le tétraèdre divisé en quatre pyramides ayant pour base les faces du tétraèdre et pour sommet commun l'euctectique quaternaire : les mélanges compris dans chacune de ces pyramides déposent tous les mêmes composants par séparation tertiaire, et précisément les composants représentés par les sommets de la base de la pyramide.

Les mélanges qui se trouvent sur les surfaces de séparation secondaire ne présentent pas de séparation primaire ; ceux qui se trouvent sur les courbes de séparation tertiaire ne présentent ni séparation primaire ni séparation secondaire, et enfin le mélange qui a la composition de l'eutectique quaternaire se solidifie comme une substance unique.

D'autres régularités peuvent se déduire immédiatement de ce qui précède.

Tous les mélanges dont la composition se trouve sur la même droite qui passe par un des sommets du tétraèdre commencent la séparation secondaire à la même température, et tous les mélanges

qui déposent par séparation secondaire les mêmes composants, et qui se trouvent sur un même plan passant par les sommets représentant les composants qui se séparent par séparation secondaire, commencent la séparation tertiaire à la même température. Par conséquent, tous les points placés sur les plans qui passent par les sommets du tétraèdre et par l'eutectique quaternaire représentent des mélanges qui n'ont pas de séparation tertiaire, mais qui passent directement de la séparation de deux composants à celle de tous les quatre.

* * *

Comme on l'a vu, quand on connaît la forme et la position des surfaces et des courbes d'équilibre dans le tétraèdre, il est facile d'établir comment procède la solidification d'un alliage liquide donné. D'autre part, la connaissance du procès de solidification d'une série d'alliages convenablement choisis doit nous conduire à définir la forme et la position des surfaces et des courbes d'équilibre, et à établir, par conséquent, le diagramme d'état.

Une fois le diagramme d'état connu, on prévoit tout de suite, comme on sait, la structure des alliages obtenus par fusion.

Il sera utile cependant de développer d'abord certaines considérations à propos des isothermes dans les systèmes quaternaires, parce que dans ce cas les isothermes ne sont pas des courbes comme dans les systèmes ternaires, mais des surfaces.

Supposons que la température soit au début assez élevée pour que tous les mélanges quaternaires possibles soient à l'état liquide. et faisons-la baisser. Au point de solidification du composant moins fusible — supposons que ce soit A — il se forme une surface de liquide qui, avec l'abaissement progressif de la température entoure A de façon à couper les faces du tétraèdre dans les courbes respectives de liquide des trois systèmes ternaires dont A fait partie. La température continuant à baisser, on arrive au point de solidification d'un autre composant, par exemple B, et alors, en continuant à soustraire de la chaleur, la surface de liquide qui en résulte se trouve formée de deux parties, dont l'une renferme A et l'autre B. Ces deux parties s'éloignent successivement du sommet d'où elles ont pris naissance et se meuvent l'une vers l'autre.

D'autres parties de la même surface prennent naissance aux points de solidification des autres composants, et vont vers l'intérieur du tétraèdre. Les différentes parties, en allant réciproquement à leur rencontre, vont se toucher, et le premier contact arrive sur l'arête qui représente le système binaire avec l'eutectique ayant le point de solidification le plus élevé. Ensuite elles s'entre-croisent deux à deux, et leurs intersections décrivent les surfaces de séparation secondaire. Successivement trois de ces parties se rencontrent en un même point, et cette première rencontre a lieu sur l'une des faces du tétraèdre en correspondance avec l'eutectique ternaire dont la température de fusion est plus élevée que celle des autres eutectiques ternaires. Ensuite les mêmes parties, en s'entrecoupant trois à trois dans les autres eutectiques ternaires, décrivent les

courbes de séparation tertiaire, jusqu'à ce que, à la fin, elles disparaissent au point qui représente l'eutectique quaternaire.

Si l'on connaissait à chaque instant la forme de cette surface de liquide, on connaîtrait parfaitement les équilibres du système quaternaire.

En effet, chaque mélange commencerait à se solidifier lorsqu'il viendrait à être compris sur la surface des liquides, et il cheminerait le long d'une droite en séparant un seul solide. Ensuite, quand la ligne d'intersection de deux parties de la surface des liquides rencontre cette droite. l'alliage liquide en question commencerait à séparer deux solides et se déplacerait sur un plan, et sa composition serait toujours représentée par les points de l'intersection des deux parties que nous venons de rappeler. Enfin, si par le point qui représente le liquide venait à passer une troisième partie, le liquide commencerait la séparation tertiaire et garderait la composition du point d'intersection des trois parties jusqu'à ce qu'il vînt à être serré, pour ainsi dire, par l'autre partie de la surface des liquides: on a alors la séparation des quatre composants.

Pratiquement cependant, pour la connaissance du diagramme quaternaire, il suffira de connaître la position de la surface de séparation secondaire, des lignes de séparation tertiaire, du point représentant l'eutectique, et un nombre suffisant de surfaces isothermes.

Je tâcherai pourtant de montrer comment il est possible d'établir le diagramme d'état tétraédrique en se servant des phénomènes qu'on observe pendant la solidification des alliages.

Pour atteindre ce but, nous pouvons nous servir de l'étude de sections planes coupées dans le tétraèdre; sur ces sections, on peut rencontrer les intersections du plan de section avec les surfaces de séparation secondaire et avec les surfaces coniques dont j'ai parlé ci-dessus.

Parmi toutes les sections planes du tétraèdre que l'on peut imaginer, il y en a qui se prêtent mieux à nous faire parvenir au but, et je me bornerai à mentionner ici seulement les sections parallèles à une face du tétraèdre.

Celles-ci peuvent se présenter en deux types bien distincts, comme, par exemple, SRT et $\alpha\beta\gamma$ de la figure 2, et d'un type on peut passer à l'autre au moyen de transformations successives, en s'imaginant que l'une des sections se déplace en se rapprochant de l'autre.

Des deux types, le moins complexe et le plus intéressant est le second.

Dans cette section on rencontre seulement les courbes singulières $\rho\theta$, $\pi\theta$, $\pi\zeta$ qui représentent les intersections des cônes ayant comme directrices les courbes de séparation OO_3, OO_2, OO_1, et comme sommet le sommet A.

En rapportant sur un diagramme dans l'espace les températures caractéristiques auxquelles commencent les séparations d'un seul, de deux, de trois, de quatre solides pour tous les mélanges de la section, on obtient un solide de cristallisation comme celui de la figure 3.

On y rencontre : la surface de cristallisation primaire de A ($\alpha'_1 \beta'_1 \gamma'_1$) : les surfaces de cristallisation secondaire $\alpha'_2 \rho'_3 \theta'_4 \pi'_3$, β'_1 $\zeta'_3 \theta'_4 \pi'_3$, $\gamma'_1 \rho'_3 \theta'_4 \zeta'_3$, de A + C, A + B, A + D, les courbes $\theta'_4 \zeta'_3$, $\theta'_4 \rho'_3$, $\theta'_4 \pi'_3$ de séparation tertiaire de A + B + D, A + C + D, A + B + C, et un plan de séparation quaternaire qui passe par θ'_4.

La séparation tertiaire de ABD dans le champ $\beta'\theta'\gamma'$ peut se produire après la séparation secondaire de A + B en $\beta'\theta'\zeta'$ et de A + D en $\zeta'\theta'\gamma'$; à ce champ correspondent deux superficies hélicoïdales qui se coupent suivant la courbe $\beta'_3\theta'_4$ et dont les génératrices s'appuient respectivement sur les verticales en β et γ. De même la séparation tertiaire de A + D + C dans le champ $\gamma'\theta'\alpha'$ peut se

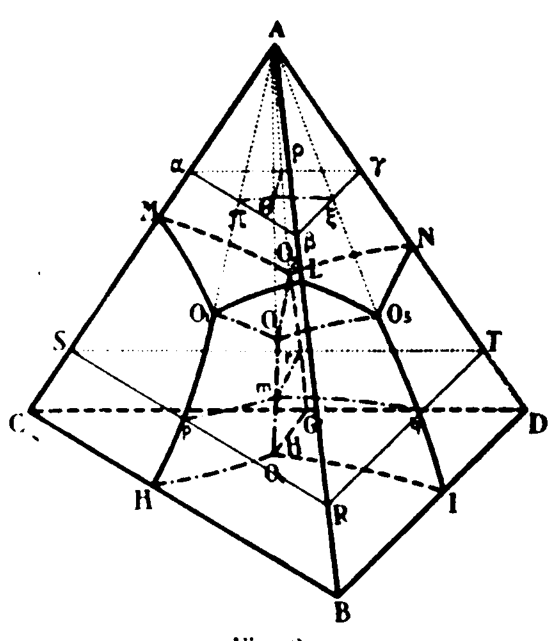


Fig. 2.

produire après la séparation secondaire de A + D en $\gamma\theta'\rho$ et de A + C en $\rho\theta\alpha$; à chacun de ces champs correspond également une superficie hélicoïdale. Enfin la séparation tertiaire de A + B + C peut se produire après la séparation secondaire de A + C en $\alpha'\theta\pi$, ou de A + B en $\pi'\theta\beta'$, et à chacun de ces champs correspond encore une fois une surface hélicoïdale de séparation tertiaire.

Si l'on détermine les courbes de refroidissement des mélanges quaternaires de la section et qu'on mesure les temps d'arrêt correspondant à la solidification eutectique, en reportant sur le diagramme ces arrêts eutectiques, on trouve que le diagramme des temps d'arrêt eutectique est, dans ce cas, une pyramide qui a pour base le triangle des concentrations et dont le sommet est sur la verticale qui passe par d.

Quand on connaît le diagramme d'une section comme $\alpha\beta\gamma$, il est possible d'établir la direction du point O où se rencontrent les courbes de séparation tertiaire, et de connaître le nombre que l'on

veut d'isothermes sur les surfaces de séparation secondaire et, par conséquent, aussi ces surfaces.

L'étude de sections parallèles aux faces du tétraèdre conduit donc à connaître les surfaces de séparation secondaire.

Le solide de cristallisation qui s'y rapporte — abstraction faite des surfaces de cristallisation primaire — se présente identique au diagramme dans l'espace d'un système ternaire. C'est pourquoi, si l'on néglige de considérer sur les courbes de refroidissement les premières brisures correspondant au commencement de la solidification d'un seul solide, la détermination du diagramme dans l'espace d'une section telle que $\alpha\beta\gamma$ peut se faire comme s'il s'agissait d'un système ternaire.

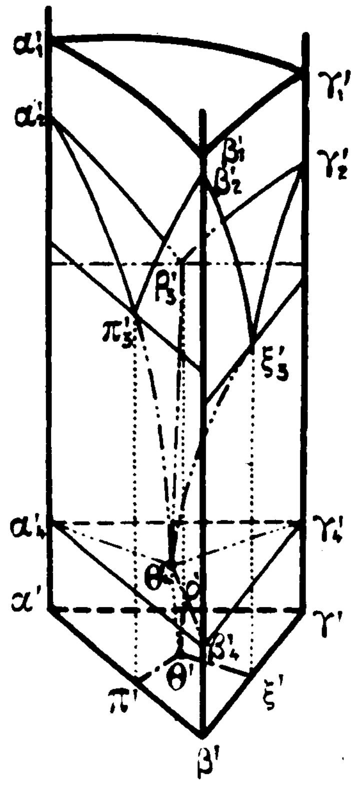


Fig. 3.

Si le plan $\alpha\beta\gamma$ se déplaçait parallèlement à lui-même dans l'espace de séparation primaire de A, sans jamais entrecouper une surface de séparation secondaire, les différentes figures d'intersection du plan même avec les surfaces isothermes concourant en A, seraient des figures homothétiques.

Aussi, quelle que soit la position que prend le plan $\alpha\beta\gamma$ dans son déplacement, les surfaces correspondantes de cristallisation secondaire, tertiaire et quaternaire pourront être obtenues les unes des autres en modifiant les dimensions de longueur et de largeur dans

le même rapport que celui des côtés correspondants des différents triangles des concentrations.

Par conséquent, pour connaître les propriétés relatives aux phénomènes de cristallisation secondaire, tertiaire et quaternaire, quatre sections comme celle de $\alpha\beta\gamma$ sont suffisantes.

Il n'en est pas de même pour les phénomènes de cristallisation primaire; pour connaître ceux-ci, il faut le nombre de sections qu'on croira le plus utile dans chaque cas pour déterminer pratiquement les surfaces isothermes de séparation primaire. En effet, quand la section $\alpha\beta\gamma$ se déplace de la façon qu'on a décrite, la surface de cristallisation primaire correspondante varie continuellement et de la façon inhérente aux propriétés du système: si sur cette surface on trace les isothermes qu'on a intérêt à déterminer, et si en correspondance on décrit les isothermes mêmes sur le triangle des concentrations, celles-ci doivent être les intersections du triangle lui-même avec les surfaces isothermes correspondantes de séparation primaire dans le système quaternaire.

* * *

Les considérations que je viens de résumer ont servi de base à l'étude des alliages quaternaires de Pb-Cd-Bi-Sn, lesquels, depuis longtemps, avaient attiré l'attention à cause du point de fusion très bas qu'ils présentent quand les métaux composants sont mélangés en proportions déterminées. Les alliages de Wood et de Lipowitz appartiennent en effet à cette catégorie.

Cependant, dans les alliages binaires et ternaires des métaux indiqués, on connaissait des phénomènes qui pouvaient faire supposer que les alliages quaternaires devaient se comporter d'une façon notablement différente de celle que je viens de décrire, et qui se rapporte au cas le plus simple qui puisse se vérifier, c'est-à-dire que les seuls solides possibles dans les alliages quaternaires sont les quatre métaux purs.

En effet Stoffel (1), en étudiant les alliages binaires d'étain et de cadmium, avait démontré qu'il existe une transformation dans les alliages déjà solidifiés qu'il crut devoir attribuer à la formation d'un composé, et Degens (2) avait pensé à une formation analogue d'un composé dans les alliages de plomb et d'étain. D'autre côté, Stoffel, lui-même, avait trouvé dans les alliages d'étain, cadmium et bismuth un effet thermique entre 78° et 68°, et Barlow (3), avait fait une observation pareille à 124° environ dans les alliages de cadmium, bismuth et plomb, et tous les deux avaient exprimé l'opinion que ces développements de chaleur tenaient à la formation d'un composé.

Il fallait, pour cela, élargir la discussion des phénomènes à prévoir dans un système quaternaire pour la présence d'un solide en plus, outre les quatre qu'on a quand il ne se forme pas de composés, avant de passer à l'examen des alliages quaternaires, et à l'interprétation des résultats expérimentaux.

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 53, p. 137.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1909, t. 63, p. 207.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1911, t. 70, p. 178.

* * *

On a pourtant considéré le cas où dans un des systèmes binaires il apparaît un composé, de façon que les solides possibles soient cinq : les quatre composants et le composé.

Le tétraèdre des concentrations comprendra dans ce cas cinq espaces de séparation primaire, neuf surfaces de séparation secondaire, sept courbes de séparation ternaire et deux points invariants.

Les caractéristiques de ces surfaces, courbes et points peuvent

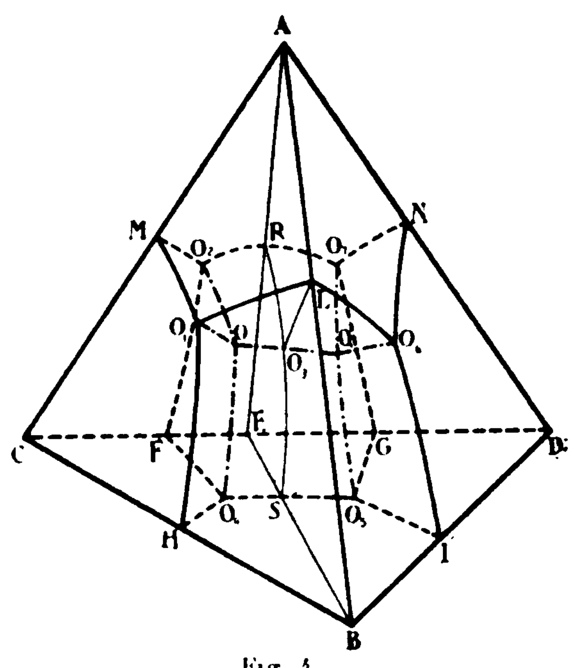


Fig. 4.

cependant être de nature différente selon les propriétés du composé binaire.

Il se peut que le composé se sépare de l'alliage liquide et qu'on puisse le faire fondre et solidifier sans qu'il éprouve une décomposition, ou bien il peut arriver que le composé prenne naissance pendant le refroidissement, par suite d'une réaction qui se produise dans l'alliage en partie solidifié, et qu'on ne puisse pourtant le faire fondre sans décomposition.

On aura affaire au premier cas quand le point représentatif du composé se trouve à l'intérieur de son espace de cristallisation, et au deuxième quand le susdit point se trouve en dehors du même espace.

Dans le premier cas, le système quaternaire se trouve divisé en deux nouveaux, chacun desquels a les caractéristiques du type que j'ai décrit ci-dessus (*fig.* 1).

Dans ce cas E est le composé binaire qui apparaît dans le système CD, et sur les surfaces de séparation secondaire se séparent A + B, A + D, A + E, A + C, B + D, B + E, B + C, D + E, E + C:

la surface de séparation secondaire de C — D manque, puisque ce sont ces composants qui se combinent pour former E.

De ces 7 courbes de séparation tertiaire, 6 partent des six points invariants des quatre systèmes ternaires comprenant le quaternaire et se rejoignent trois à trois respectivement à un des deux points invariants du système quaternaire; l'une d'entre elles, O'O, rejoint ces deux points. Le système ABE se présente ainsi comme un véritable système ternaire proprement dit; toutes les températures de cristallisation des mélanges qu'il renferme sont des points de

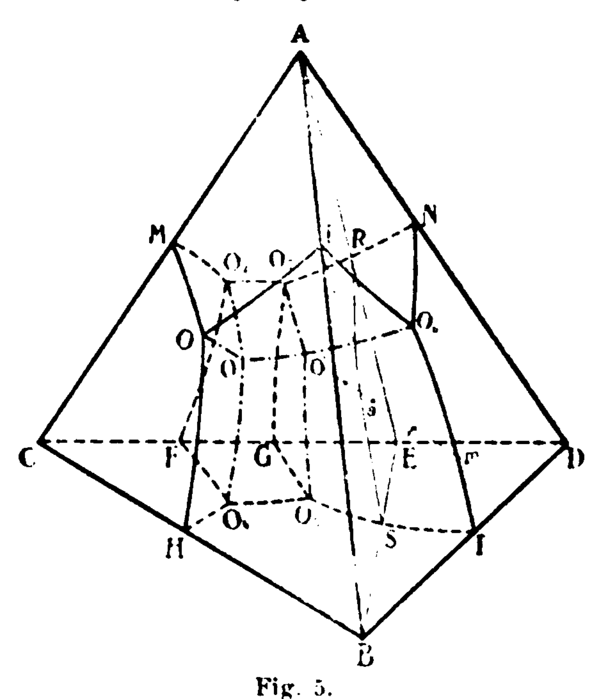


Fig. 5.

maximum pour les systèmes quaternaires limitrophes, ou bien, en d'autres termes, un mélange quelconque pris dans le plan ABE, commence à cristalliser à une température plus élevée que tout autre mélange voisin immédiat pris en dehors de celui-ci.

Dans le deuxième cas, les phénomènes apparaissent remarquablement compliqués à cause de la présence de surfaces, de courbes et de points d'équilibre avec des caractéristiques nouvelles. Dans la figure 5, où E est le composé binaire qui se décompose en se fondant, il y a : une surface O'OO'G, qui représente les liquides, qui, par refroidissement, concourent à la formation de E à partir du liquide et de D; deux courbes d'équilibre monovariant le long desquelles a lieu la formation de E et le dépôt de A — le long de O'O, — ou le dépôt de B — le long de O'O'; — et un point invariant, O', où, en outre de la formation de E, il se produit un dépôt de A et de B solides (1).

(1) La nature des réactions qui s'effectuent sur ces surfaces, courbes et points peut se déduire facilement des considérations suivantes.

Quand un liquide se solidifie, la composition du solide qui se sépare

Daus ce cas, on rencontre des mélanges dont le procès de solidification est remarquablement compliqué.

A l'aide des principes établis, on parvient cependant à indivi-

de ce liquide doit se trouver en un point de la tangente au chemin parcouru par le liquide, cette tangente passant par le point représentatif du liquide considéré (*Gazz. chim., it.*, 1911, t. 41 (I), p. 417). Dans le cas où un seul solide se sépare du liquide, comme celui-ci s'appauvrit du seul composant qui se sépare, il parcourt, pendant la cristallisation, la droite qui rejoint le point représentant la composition du liquide lui-même avec celle qui représente la composition de la phase qui se sépare. Dans le cas où ce sont deux phases solides qui apparaissent, la composition totale de la portion solide séparée doit non seulement se trouver sur la tangente au chemin parcouru par le liquide, mais en outre doit parcourir la droite qui rejoint les compositions des deux phases solides qui se séparent, et par conséquent. dans notre cas une arête du tétraèdre. Ceci confirme que, dans la séparation des deux solides de composition constante, le liquide qui se solidifie doit parcourir une courbe contenue dans le plan qui passe par les points représentatifs des dites phases, et le point représentant le liquide considéré.

Il peut alors se présenter deux cas : ou bien la tangente se maintient toujours comprise entre les points représentatifs de la composition des deux solides qui se séparent, et dans ce cas il s'effectue toujours un dépôt de deux solides suivant la réaction : liquide $x =$ solide $y +$ solide z ; ou bien la tangente parvient sur le prolongement de la droite qui rejoint les points représentant la composition des deux solides, et alors on a la réaction : liquide $x +$ solide $y =$ solide z.

Quand trois solides se séparent du liquide, la composition totale du solide séparé est représentée par le point de rencontre de la tangente au chemin parcouru par le liquide et du plan passant par les trois points représentant les compositions de chacun des solides. Selon la position de ce point de rencontre, *l*, par rapport au triangle formé par les trois points représentant les trois solides, il sera pourtant possible qu'on obtienne des réactions diverses. Si *l* est dans la position de la

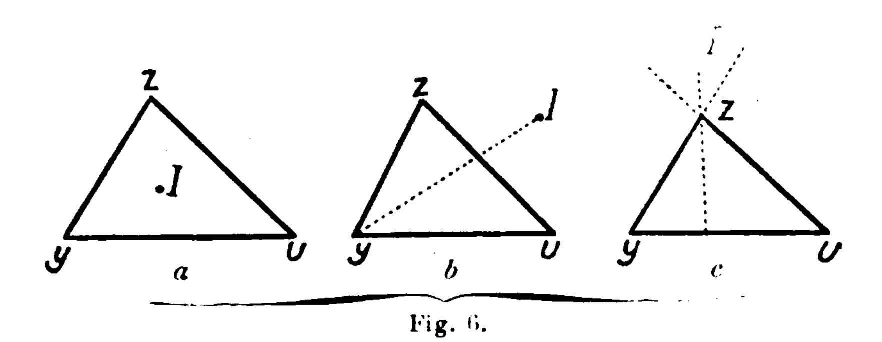


Fig. 6.

figure 6*a*, la réaction sera : liquide $x =$ solide $y +$ solide $u +$ solide z ; si *l* est dans la position de la figure 6*b* on aura : liquide $x +$ solide $y =$ solide $z +$ solide u, avec disparition de deux solides et formation de deux autres; enfin en position de la figure 6*c* on aura : liquide $x +$ solide $y +$ solide $u =$ solide z, correspondant à la réabsorption de deux solides et la formation d'un autre.

Enfin, par un point invariant quaternaire, et par simple analogie

dualiser les types particuliers des mélanges et à en mettre en évidence les caractéristiques.

Pour montrer la façon dont on peut procéder dans la discussion, il sera utile de rappeler comment on peut établir le comportement des mélanges relativement aux arrêts invariants, selon la position qu'ils occupent à l'intérieur de ABDE O'.

Considérons, par exemple, le mélange x qui, après avoir séparé un, deux, trois solides, est arrivé en O'.

Quand le liquide arrive à ce point, trois solides sont en équilibre avec lui, et, par conséquent, la composition totale du solide est représentée par un point d'un des trois triangles ABD, BDE, ADE. Dans le cas que nous envisageons, le point représentatif du solide en équilibre avec le liquide en O' est m — point de rencontre de O'x avec la face relative du tétraèdre — : le solide, par conséquent, est constitué par B, E, D.

A peine commencée la séparation quaternaire, qui procède selon l'équation : liquide O' + crist. D = crist. A + crist. B + crist. E, A apparaît parmi les solides, et, par conséquent, la composition totale du solide en équilibre avec le liquide doit être représentée par un point intérieur au tétraèdre ABDE. D'autre part, cette com-

avec les systèmes ternaires, les réactions à prévoir sont les suivantes :

liquide = solide y + solide u + solide v + solide z. (1)
liquide + solide y = solide u + solide v + solide z. (2)
liquide + solide y + solide u = solide v + solide z. (3)
liquide + solide y + solide u + solide v = solide z. (4)

La température varie de la manière indiquée par les flèches de la

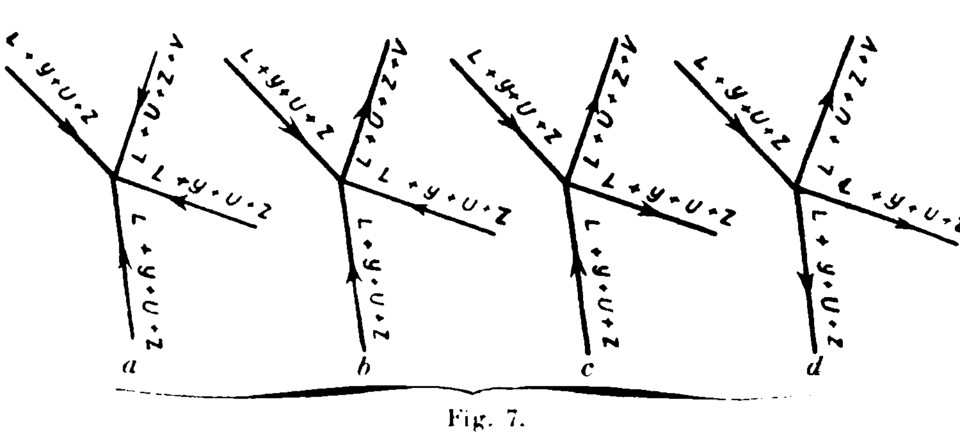


Fig. 7.

figure 7, le long des courbes de séparation tertiaire, qui par leur rencontre déterminent le point invariant.

Dans la figure 7a le point invariant est eutectique vrai et correspond à la plus basse température de solidification du système. En 7b le liquide abandonne le point invariant dès que le solide y est réabsorbé, et il continue à se solidifier suivant LUZV. Pas même en 7c le point invariant ne correspond à la température plus basse de solidification ; le liquide s'y arrête pendant le refroidissement jusqu'à disparition de y ou de v. Si c'est y qui disparait d'abord, la solidifica-

position doit, elle aussi, être représentée par un point de la droite O'x, parce que le mélange du solide et du liquide doit, dans son ensemble, avoir la composition totale x; de façon que, à mesure que la solidification procède avec séparation des quatre solides ABDE, le point représentatif de la composition totale du solide en équilibre avec le liquide se déplace vers O'. Cependant, étant donnée la position de x, il arrive un moment où m se porte en x, et alors le mélange est complètement solidifié et les solides présents sont A, B, D, E.

Comme on l'aperçoit facilement en observant la figure 5, si le point x prend des positions variables de m à a sur la droite m O' — a étant le point de rencontre du plan ABE avec la droite m O' —, les mélanges représentés par ces points, quand ils sont complètement solidifiés, sont constitués par quatre solides, sauf naturellement les mélanges ternaires des faces du tétraèdre qui sont constitués par trois solides.

Si, au contraire, la composition primitive du mélange est comprise dans la pyramide ABEO', et si, par exemple, nous supposons qu'elle soit représentée par les points $m \dots y$ — toujours appartenant à la droite O'm —, il arrive que la composition totale du solide en équilibre avec le liquide parcourt, pendant la séparation

tion du liquide s'effectue le long de Luzv, sinon la solidification se produit le long de Lyuz. La figure 7d se comprend sans autre explication.

Ces quatre types divers de points invariants se distinguent par leur position, comme l'indique la figure 8. La réaction (1) a lieu quand le

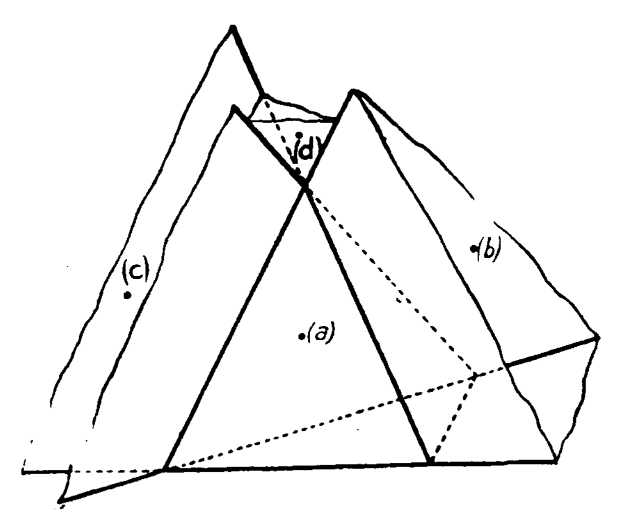


Fig. 8.

point est à l'intérieur du tétraèdre (a); (2) quand il est opposé à un sommet; (3) quand il est opposé à une arrête (c); (4) quand il est opposé à une face (d).

quaternaire, la droite O'*m* de *m* vers O'; mais avant d'arriver en *y*, elle passe par *a*, point de rencontre du plan ABE avec la droite O'*m*. La composition du solide étant arrivée en *a*, tout D a disparu, et on trouve seulement les solides A, B, E en équilibre : dès ce moment l'équilibre redevient univariant et la composition du liquide varie le long de la courbe d'équilibre univariant O'O. Dès que le liquide est arrivé en O, les quatre solides A, B, E, C commencent a se séparer, et le mélange *y* termine sa solidification.

* * *

Afin d'étudier les alliages de plomb, bismuth, étain et cadmium, il était particulièrement intéressant d'envisager l'éventualité de formation d'un composé stable à des températures intermédiaires entre celle de fusion de tous les eutectiques ternaires et celle de solidification de l'eutectique quaternaire. Dans ce cas le diagramme tétraédrique prend l'aspect de la figure 9.

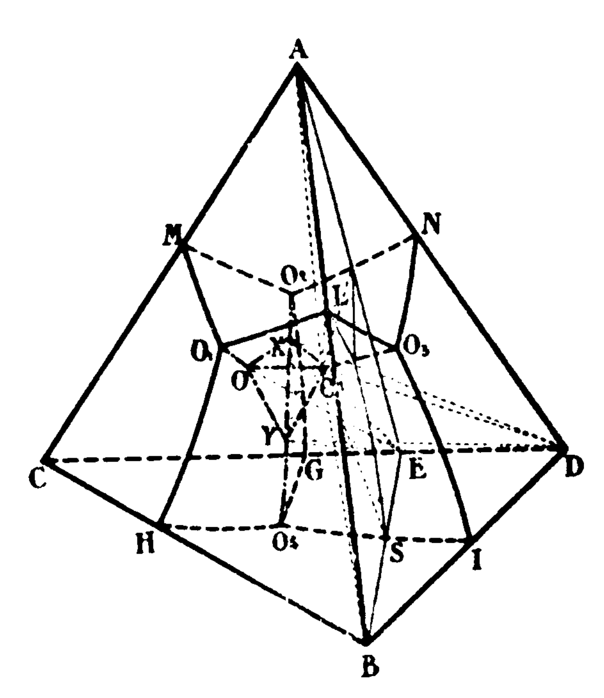


Fig. 9.

C'est-à-dire qu'il apparaît un espace XYO'O de séparation primaire du composé E, limité par quatre surfaces sur lesquelles on a la séparation secondaire du composé, respectivement avec les composants A, B, C, D.

Ces surfaces déterminent, par leur rencontre, des courbes le long desquelles s'effectue la séparation tertiaire.

Mais parmi ces courbes, il en apparaît une, XY, qu'on ne peut pas, à proprement parler, considérer comme une ligne d'intersection

des superficies de séparation secondaire, d'autant plus qu'une ligne d'intersection est celle le long de laquelle la surface GO^4YXO^2 se scinde en deux XYO et XYO'. Cette ligne doit être une isotherme, car c'est seulement au-dessous de la température qui lui correspond, que le composé E devient stable, et, par conséquent, c'est seulement au-dessous de cette température que peuvent exister les surfaces le long desquelles peut s'effectuer la séparatien secondaire du composé et d'un de ses composants ; d'autre part les lignes le long desquelles s'effectue la séparation tertiaire, ne peuvent être des isothermes et la température y va s'abaissant de façon continue.

C'est pourquoi la ligne XY ne peut être une ligne de séparation tertiaire, bien qu'elle semble être formée par la rencontre de deux surfaces secondaires, parce qu'elle est une isotherme et ne peut être suivie par les liquides qui, pendant la cristallisation, viennent à son contact.

Il y a deux points invariants : l'un O', de transformation de premier ordre, l'autre O, eutectique.

Il est facile de comprendre que dans ce cas existent des champs dans lesquels les mélanges présentent des procès de solidification fort compliqués.

J'insisterai sur le comportement des mélanges qui, par leur solidification donnent naissance à des liquides qui parviennent, avec séparation primaire, à la superficie GO^4YXO^2, et ceux qui donnent naissance à des liquides qui parviennent, avec séparation secondaire, aux lignes d'équilibre univariant O^2X et O^4Y.

Ces mélanges peuvent être compris dans trois espaces divers : dans la pyramide qui a pour base la face ADC et pour sommet le point X ; dans l'espace délimité par les deux plans CDX, CDY et des surfaces coniques ayant pour sommets C et D et pour directrice la courbe XY; dans la pyramide ayant pour base la face BCD et pour sommet le point Y.

Les mélanges de la pyramide ADCX donnent naissance aux liquides qui, après avoir subi une séparation secondaire de deux des solides A, D, C, atteignent la courbe d'équilibre univariant O^2X et déposent le long de celle-ci les trois solides en se déplaçant vers X.

Lorsque le liquide atteint X, la température du mélange, qui s'était peu à peu abaissée à mesure de la solidification, atteint celle à laquelle peut exister le composé E. Les solides C et D qui existaient déjà comme corps de fond s'unissent alors pour former E. L'équilibre est dès lors invariant tant que C et D ne se sont pas totalement transformés en E. Celui de ces solides qui disparaît le premier est déterminé par la position du mélange primitif relativement à E : pour un mélange de la pyramide dont la base est le triangle ACE et le sommet X, c'est D qui disparaît le premier tandis que si la base est AED et le sommet X, c'est C qui disparaît d'abord.

Par conséquent, les mélanges de la pyramide ADEX donnent naissance à des liquides, qui, après un arrêt au point X continuent à séparer les trois solides A, D, E, suivant l'équation : liquide X + cristaux D = cristaux A + cristaux E, en suivant jusqu'à O' la

ligne d'équilibre univariant XO', ou s'arrêtant lorsque tout D a disparu, suivant que le mélange primitif est compris dans l'espace ABDEO' ou dans la pyramide ACEO', pour les raisons que nous avons déjà étudiées précédemment.

Quant aux mélanges de la pyramide ACEO', comme le solide D a déjà disparu avant que le liquide ait atteint O', l'équilibre devient divariant et le liquide doit abandonner XO' pour se porter sur la surface XOO' où se séparent A et E. Arrivé là il suit la ligne d'intersection de la superficie XOO' et du plan déterminé par les points A, E, et celui qui représente le mélange primitif, et se porte finalement sur la ligne OO'. Le long de celle-ci, il continue à déposer les trois solides A, B, E, jusqu'en O où se termine la solidification avec séparation de A, B, E, C.

La courbe de refroidissement d'un pareil mélange présentera une première brisure au début de la séparation primaire de A, C ou D; une seconde au début de la séparation secondaire de l'un de ces deux solides, une troisième au début de la séparation des trois; un arrêt à la température de formation de E; une quatrième brisure due à l'augmentation de vitesse de refroidissement lorsque D vient complètement à manquer, une cinquième au début de la séparation tertiaire de ABE, et enfin un arrêt eutectique.

Les liquides qui parviennent en O' réagissent ici selon le schéma : liquide X + crist. D ⇌ crist. A + crist. E + crist. C et terminent ainsi leur solidification (p. ex. les mélanges compris dans le tétraèdre ABDE), ou bien il advient que D disparaît avant que les liquides ne soient tous solidifiés, et dans ce cas ils continuent à parcourir la ligne O'O jusqu'en O ou se termine leur solidification en déposant A, B, C, E (p. ex. les mélanges compris dans la pyramide AEBO').

La courbe de refroidissement d'un mélange dont la solidification se termine en O' présentera un premier coude au début de la séparation primaire, un second au début de la séparation secondaire, un troisième pour la tertiaire, un arrêt à la température de formation de E, un autre arrêt de transformation en O'. La solidification se termine après un intervalle de séparation tertiaire.

Par contre, la courbe de refroidissement des mélanges qui, après la transformation en O', arrivent sur la courbe d'équilibre univariant O'O, présentera, outre les coudes cités précédemment, un autre arrêt eutectique après un intervalle de séparation tertiaire.

Les mélanges de la pyramide ACEX subissent un arrêt en X, puis fournissent par dépôt tertiaire les trois solides A, C, E en suivant la ligne XO jusqu'en O, où se termine leur solidification en séparant A, B, C, E. Les courbes de refroidissement de ces mélanges possèdent trois coudes, suivis de deux arrêts séparés l'un de l'autre par un intervalle de cristallisation.

Les mélanges de l'espace CDXY donnent naissance à des liquides qui, après la séparation secondaire de C et D, atteignent la ligne XY; c'est alors que les solides C et D réagissent ensemble pour former E, et l'équilibre reste invariant jusqu'à ce qu'une des deux phases C ou D ait disparu.

Dans les mélanges de l'espace limité par les plans passant par l'arête CD et les points X, Y, et des surfaces coniques ayant

pour sommets C et E et pour directrice la ligne XY, le solide qui disparaît est D; par contre, dans les mélanges compris dans l'espace limité par les plans passant par l'arête CD et par les points X, Y, et des surfaces coniques ayant pour sommets E et D et pour directrice XY, c'est la phase C qui disparaît. Par suite, ces mélanges pouvant donner lieu à la réaction : liquide X + crist. D = crist. E, il doit se former un liquide qui atteint la surface XYO'. Ici il sépare D et E, et se meut sur cette surface jusqu'à l'une des lignes univariantes XO' et YO', à la condition toutefois que le solide D n'ait pas complètement disparu avant que le liquide y soit parvenu. Le solide D disparaît dans les mélanges dont la composition est représentée par les espaces limités par la surface XYO' et les surfaces coniques qui ont pour sommet E et pour directrices les lignes XY, XO', YO'. Dès que D disparaît, le liquide se trouve en présence de E seul, et sa solidification se continue en déposant E jusqu'à ce qu'il parvienne à l'une des trois surfaces XOY, XO'O, YO'O ; là il dépose respectivement les couples solides EC, EB ou EA et atteint une des trois lignes univariantes YO, XO, O'O qu'il suit jusqu'à solidification totale en O.

Par conséquent, la courbe de refroidissement de ces mélanges présente d'abord deux coudes suivis d'un arrêt à la température de formation de E : puis un autre coude provenant d'une augmentation de la vitesse de refroidissement lorsque le liquide abandonne la surface XYO'; enfin deux autres coudes suivis de l'arrêt eutectique final.

Par contre, les mélanges qui atteignent XO' ou YO' continuent à suivre ces lignes jusqu'en O' en déposant respectivement A, D, E ou B, D, E dans le cas où le solide D ne serait pas totalement utilisé pour la réaction : liquide X + crist. D = crist. E + { crist. A ou crist. B.

Le solide D disparaît dans les mélanges compris entre les pyramides ACEO' et BCEO'. Par suite, lorsque le solide D disparaît, les liquides provenant de ces mélanges abandonnent la ligne XO' et YO' qu'ils avaient suivie, et se portent respectivement sur les surfaces de séparation XO'O et YO'O où ils déposent A, E et B, E, atteignent les lignes d'équilibre univariant XO, O'O, YO, qu'ils suivent jusqu'en O où se termine la solidification de A, B, E, C.

La courbe de refroidissement de ces mélanges présentera d'abord deux coudes suivis d'un arrêt à la température de formation de E, puis deux autres coudes dont le dernier est dû à l'augmentation de la vitesse de refroidissement dès que les liquides abandonnent les lignes XO' YO' ; après un dernier coude, suit l'arrêt eutectique final.

Les liquides qui atteignent O' y terminent leur solidification, ou bien — après que s'est terminée la transformation quaternaire selon l'équation déjà citée à plusieurs reprises — arrivent sur OO' qu'ils parcourent jusqu'en O, terme final de la solidification.

Les liquides dont la solidification se termine en O' sont aussi compris dans le tétraèdre ABDE, mais ceux qui arrivent sur O'O sont compris dans la pyramide ABEO'.

La courbe de refroidissement des premiers présente deux coudes, un arrêt à la température de formation de E, un autre coude et

enfin un arrêt de transformation. Celle des seconds présente un second arrêt eutectique, séparé du premier par un intervalle de dépôt tertiaire.

Lorsque, pendant la transformation, D disparaît, les mélanges atteignent la surface XYO — de séparation de C et E — et se maintiennent sur l'intersection de cette surface avec le plan passant par l'arête CD et le point représentatif du mélange primitif, puis ils rejoignent XO ou YO qu'ils parcourent jusqu'en O où se termine la solidification.

La courbe de refroidissement de ces mélanges présente d'abord deux coudes, puis un arrêt à la température de formation de E; suivent un troisième coude et l'arrêt eutectique.

Les mélanges de la pyramide CBDY se comportent d'une manière parfaitement analogue à ceux de la pyramide ACDX.

* * *

Les expériences exécutées sur les alliages de plomb, cadmium, bismuth, étain ont amené au diagramme de la figure 10, qui représente la projection horizontale et la projection verticale du tétraèdre des concentrations avec les surfaces de séparation secondaire, les lignes de séparation tertiaire et l'eutectique (1).

On a désigné par des lignes renforcées, non seulement les arêtes, mais aussi les lignes d'équilibre univariant des systèmes ternaires qui constituent les faces du tétraèdre.

Les courbes d'équilibre univariant du système quaternaire sont tracées avec des traits et points renforcés; elles représentent l'intersection des surfaces coniques dont les sommets sont les sommets du tétraèdre.

Leurs génératrices s'appuient sur les courbes singulières tracées dans les plans de section parallèles aux faces du tétraèdre, et dont j'ai établi expérimentalement le comportement.

Les sections étudiées ont les teneurs respectives de : 40 0/0 Cd 45 0/0 Pb, 60 0/0 Bi, 60 0/0 Sn.

On n'a pas seulement fait deux projections de deux centres différents de chaque courbe univariante, mais trois (bien que deux auraient suffi à les déterminer). Ces projections sont faites en partant des sommets du tetraèdre comme centres de projection; ces sommets représentent les trois composants qui se déposent simultanément le long de la courbe univariante. Par suite, la position de ces courbes est sûrement établie.

Sur les surfaces de séparation secondaire on a tracé les isothermes au moyen des intersections des surfaces coniques ayant pour sommets les sommets représentatifs des composants, et pour directrices les lignes isothermes de séparation secondaire sur les sections planes etudiées. C'est ainsi qu'ont été dessinées les isothermes de la surface LOOO' de séparation de Bi et Pb, de la

(1) Récemment, W. Hommel, *Zeit. f. Metallkunde*, 1921, t. **13**, p. 511, 565, a donné une representation de ce diagramme basée sur l'emploi d'un tétraèdre limité par trois triangles avec deux angles égaux.

surface NO^2OO^3 de séparation de Bi et Cd, de la surface MO^1OO de séparation de Bi et Sn, de la surface GO^4OO^2 de séparation

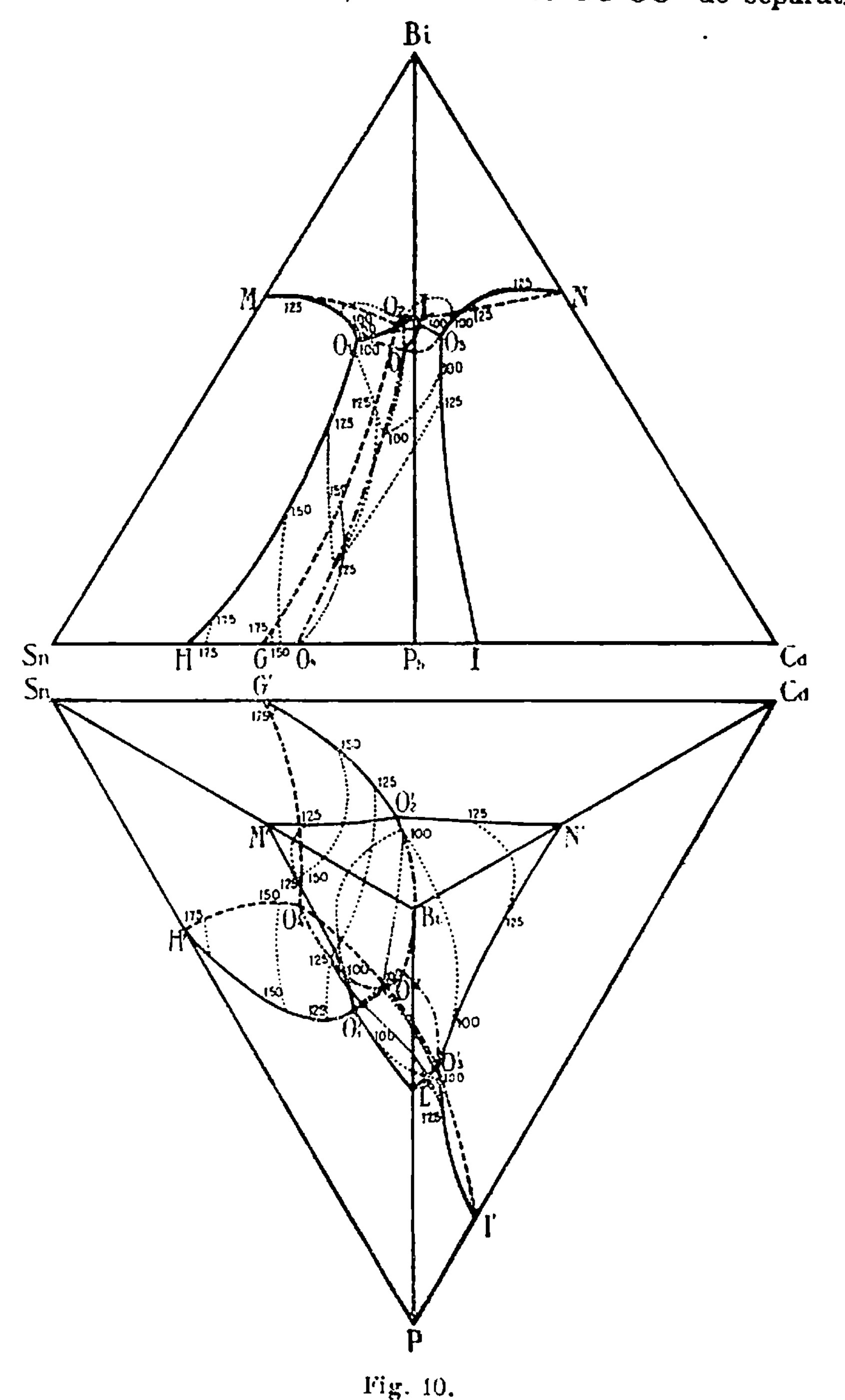


Fig. 10.

de Sn et Cd, de la surface HO^4OO^1 de séparation de Sn et Pb. La surface IO^4OO^3 de séparation de Pb et Sn n'a pu être tracée qu'en partie.

Le point eutectique O est déterminé par l'intersection des quatre droites passant respectivement par les sommets et les points des plans de section représentatifs des mélanges dont le dépôt quaternaire a lieu aussitôt après le primaire

La composition de l'eutectique quaternaire est :

10,1 de Cd, 13,1 de Sn, 27,3 de Pb, 49,5 de Bi. Il fond à 70° environ.

Guthrie (1) lui avait attribué une composition notablement différente. Cet auteur, après avoir fondu ensemble des quantités quelconques des quatre métaux, maintint pendant un certain temps l'alliage à des températures successivement plus basses, séparant chaque fois la partie solidifiée de la partie liquide, et il fit l'analyse de la portion de l'alliage qui restait liquide à 70°. Il obtint ainsi

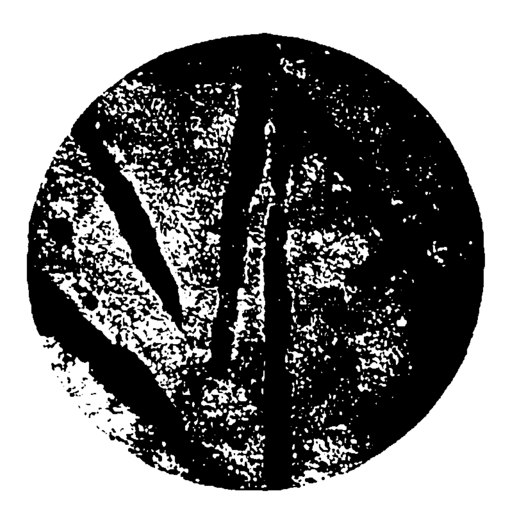


Fig. 11.

les valeurs suivants : 13,30 de Cd, 19,96 de Sn, 19,36 de Pb, 47,38 de Bi.

On a déterminé la courbe de refroidissement d'un alliage de cette composition et on a trouvé deux brisures avant l'arrêt eutectique.

On en a même observé au microscope la structure : celle-ci est reproduite dans la figure 11, et elle montre le manque d'homogénéité dans le procès de solidification de l'alliage.

Au contraire, l'alliage ayant la composition eutectique que j'ai rappelée plus haut, ne présente aucune trace de séparations précédant la séparation quaternaire ; il a la durée maximum d'arrêt à la température eutectique parmi les alliages étudiés, y compris l'alliage de Lipowitz qui a une composition très voisine, et possède une structure parfaitement homogène comme on le voit dans la figure 12.

Le diagramme de la figure 10 prouve que les alliages quaternaires de plomb, cadmium, bismuth, étain appartiennent au type des systèmes quaternaires sans composés, ni cristaux mixtes en large mesure.

(1) *Phys. Magaz.* (5), 1884, t. 17, p. 462.

Les expériences résumées dans ce diagramme amènent aussi à des conclusions intéressantes sur la nature des phénomènes thermiques tant discutés, qu'on avait observés précédemment dans les alliages de ces métaux.

Ces effets thermiques, comme j'ai dit, ont été plusieurs fois attribués à des réactions de formation de composés.

Or, il est déjà connu qu'aux températures supérieures à celles d'une complète solidification de tous les alliages binaires et ternaires possibles, ne se forment ni composés binaires ni composés ternaires.

Cependant on pouvait penser soit à la formation d'un composé quaternaire — de sorte que le système pourrait être considéré

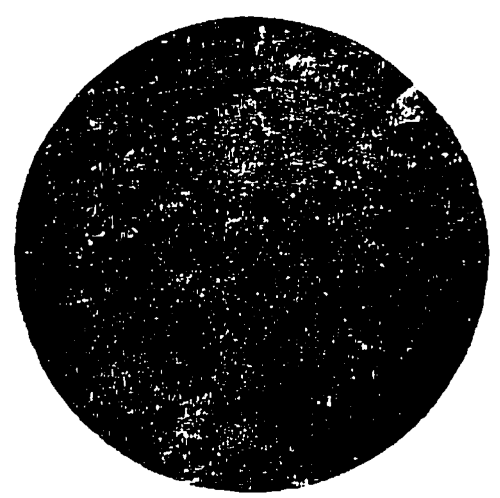


Fig. 12

comme constitué par quatre systèmes ternaires bien distincts —, soit à la formation de composés binaires ou ternaires à des températures inférieures à celles d'une complète solidification des alliages binaires et ternaires. Dans ces cas on aurait dû rencontrer — et ce que je viens de dire le met nettement en évidence — des phénomènes de solidification très complexes et bien différents de ceux qu'on a observés. De façon qu'on est autorisé à affirmer que les composés supposés ne se forment pas en réalité.

Ainsi est confirmée l'opinion de M. Mazzotto (1) qui, en étudiant avec beaucoup de soin la façon dont se présente et varie l'effet thermique dans les alliages binaires, en changeant le traitement des alliages mêmes soit pendant le refroidissement soit pendant le chauffage, a émis l'hypothèse que dans les solutions solides aussi, il puisse y avoir des phénomènes de sursaturation, et a interprété l'effet thermique comme dû à la séparation de l'étain de sa solution dans les cristaux de plomb, non le long d'une courbe d'équilibre réel, mais par sous-refroidissement à une température donnée.

(1) *Internat. Zeit. Metall.*, 1911, t. 1, p. 289; *idem*, 1913, t. 4, p. 273.

ALLIAGES AVEC CRISTAUX MIXTES

Jusqu'ici je n'ai traité que des alliages dans lesquels n'apparaissent pas de solution solide; le cas est cependant très fréquent de voir apparaître des cristaux mixtes par refroidissement de mélanges fondus.

C'est pourquoi je crois nécessaire de mettre en évidence les complications que la présence de cristaux mixtes introduit dans la marche de la solidification des mélanges quaternaires, et je considérerai plus spécialement les cas de formation de cristaux mixtes binaires, ternaires et quaternaires.

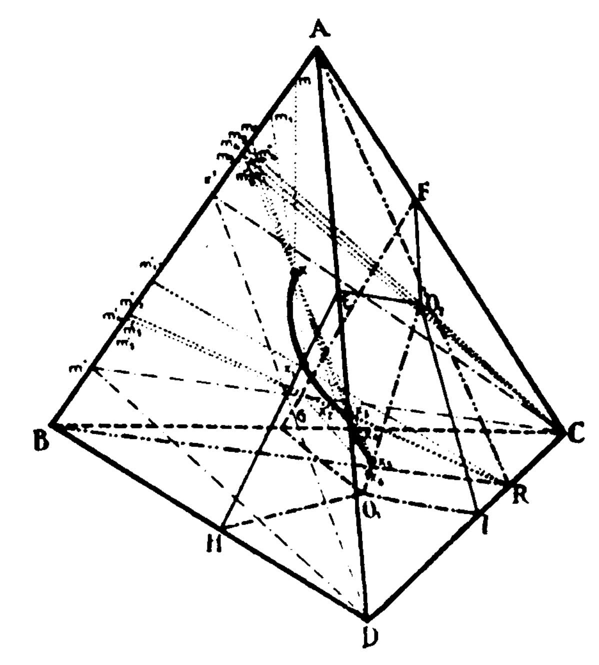


Fig. 13.

Un type de diagramme possible dans le cas de séparation de cristaux mixtes binaires est celui de la figure 13, où dans la série AB on admet une miscibilité complète à l'état solide.

Ici, il est question de savoir comment se solidifient les mélanges qui déposent des cristaux mixtes (AB).

Dans ce but il est utile de développer au préalable certaines considérations qui pourront nous aider dans nos déductions.

Tous les mélanges contenus dans chacun des plans qu'on peut faire passer par le côté AB et qui viennent couper le côté CD, ont un contenu de C et de D tel que C et D sont toujours dans ceux-ci dans un même rapport. Il en est de même des mélanges du plan ABR, dans lesquels les rapports entre le contenu en C et le contenu en D est toujours égal au rapport inverse des distances de R à C et à D.

Toute droite du plan ABR, issue de R, perce le côté AB en un point qui donne le rapport dans lequel A et B sont contenus dans tous les mélanges que cette droite représente.

C'est pourquoi, si sur le plan ABR on mène une parallèle au côté AB, le rapport entre A et B dans les mélanges quaternaires représentés par cette droite est le même que dans les mélanges binaires représentés par les projections de R desdits points sur le côté AB.

Si l'on projette ces points sur un plan AB*t* on peut construire, pour chaque parallèle à AB dans le plan ABR, un diagramme de correspondance liquide-solide semblable comme aspect à celui du système binaire AB. En général le diagramme sera semblable mais non égal, parce qu'on peut admettre que la correspondance liquide-solide varie au fur et à mesure qu'elle se déplace à partir du côté AB sur le plan ABR à l'intérieur du tétraèdre, vers R.

Toutefois, pour simplifier la discussion, nous admettrons que cela n'ait pas lieu, et que le rapport $A/A+B$ dans le liquide et dans les cristaux mixtes binaires reste le même dans les mélanges quaternaires. Ceci revient à admettre que le cristal mixte binaire en équilibre avec un liquide quaternaire donné, possède la même composition que le solide binaire en équilibre avec un liquide binaire dans lequel le rapport entre les deux composants est le même que dans le liquide quaternaire. Si, par conséquent, on connaît ce rapport dans un mélange quaternaire quelconque, on pourra lire directement, sur le diagramme binaire AB, la composition du solide mixte coexistant.

Ceci posé étudions le procès de solidification d'un mélange quelconque contenu dans le plan ABR, dans l'hypothèse que la solidification s'effectue toujours par états d'équilibre successifs. Soit x ce mélange : lorsque la solidification débute, il se dépose un solide de la série (AB), et comme pendant ce dépôt le rapport C/D, dans la partie liquide du mélange qui se solidifie, reste constant, dans le premier stade de la solidification le point représentatif du liquide se meut dans le plan ABR. Pour trouver les compositions successives qui suivront, c'est-à-dire son chemin de cristallisation, nous pourrons opérer de la manière suivante.

Réunissons R et x; l'intersection x' de cette droite avec le côté AB donne le rapport dans lequel A et B sont contenus dans le liquide quaternaire x. La composition du solide binaire en équilibre avec un liquide quaternaire dans lequel le rapport A/B est celui qu'indique x est m : cette valeur est tirée du diagramme binaire AB. Le dernier solide binaire qui se déposera de notre mélange quaternaire aura, d'autre part, la composition x', car pendant la solidification, alors que le liquide variera peu à peu de composition — et nous verrons comment — la composition du solide binaire passera de m à x'.

Considérons maintenant quelques compositions du solide (AB) intermédiaires entre m et x', et tirons les droites qui passent par ces compositions (points du segment mx') et par le point x représentant la composition du mélange primitif. D'autre part réunissons par des droites le point R avec les points du côté AB qui donnent les rapports dans lesquels A et B se trouvent dans les liquides

binaires en équilibre avec les solides binaires du segment mx'. Les intersections du faisceau de droites partant des solides binaires et passant par x, avec les droites qui joignent R avec les compositions des liquides binaires correspondants aux solides binaires respectifs, représentent les compositions que le liquide x prendra successivement dans son chemin à l'intérieur du tétraèdre. Comme on le voit dans la figure, le chemin $xx^1x^2x^3$ que le liquide x parcourt dans le plan ABR est une courbe dont la convexité est tournée vers le sommet représentant le composant qui, mélangé à l'autre, en abaisse le point de fusion.

En suivant ce chemin, le liquide arrive en x^3 à la surface de séparation secondaire des cristaux mixtes (AB + C); c'est là que commence à se déposer C pendant qu'en même temps le solide (AB) qui se dépose avec C continue à varier de composition.

La manière dont le point représentatif du liquide se déplace sur la surface de séparation secondaire peut s'établir comme suit.

Le solide qui se dépose, dans son complexe, n'est plus maintenant représenté par un point du côté AB, mais bien par un point de la droite qui joint C avec le point de AB qui donne la composition du solide binaire à l'instant considéré, et comme ce solide varie continuellement de composition, le solide complexe qui se forme aux dépens du liquide quaternaire sera successivement représenté par des points qui se trouvent sur le faisceau de droites issues de C et aboutissant aux points de AB qui représentent les compositions successives du solide binaire qui vont de m^3 à x'.

Par conséquent les compositions successives du liquide quaternaire sur la surface de séparation secondaire sont données par les intersections de cette surface avec le faisceau de droites qui passent par le point représentant la composition primitive du mélange et qui ont l'extrémité du solide sur les points des droites Rm^3(...x') qui représentent les compositions successives du solide complexe en équilibre avec le liquide.

Ces intersections décrivent, sur la surface de séparation secondaire, une courbe qu'on peut tracer en tenant compte du fait que les intersections des droites issues de x avec la surface FGO^{1}O^2 doivent être contenues dans les intersections des plans, dans lesquels le rapport A/B est le même que dans les liquides binaires conjugués des solides binaires $m^3 \rightarrow x'$, avec la même surface FGO^{1}O^2.

Les liquides binaires en équilibre avec les solides binaires $m^1 \ldots x'$ sont indiqués sur le côté AB par les mêmes lettres munies d'apostrophe; c'est-à-dire m'^1 $m'^2 \ldots m'$. Les plans dans lesquels le rapport A/B est le même que en m'_1, m'_2, ... m' sont les plans qui passent par C, D et m'^1, m'^2, ... m'.

On voit facilement dans la figure que le chemin parcouru par le point représentatif du liquide qui se solidifie sur la surface FGO^{1}O^2 est $x^3x^4x^5$.

En x^5 notre liquide rencontre la courbe de séparation tertiaire de (AB) + C + D, et par suite D commencera à se déposer aussi. Il continue à se mouvoir suivant cette courbe en déposant les trois

solides possibles du système quaternaire en question, et ceci jusqu'à solidification complète.

Le mélange est totalement solidifié en arrivant à x^6, point d'intersection du plan qui passe par DC et par m' — dernier liquide pouvant coexister avec le solide x' — avec la courbe O^2O^1.

Le chemin de solidification du mélange x à l'intérieur du tétraèdre est donc $xx^1x^2x^3x^4x^5x^6$: le trajet $xx^1x^2x^3$ est parcouru sur le plan ABR, le trajet $x^3x^4x^5$ sur la surface FGO^1O^2, le trajet x^5x^6 sur la courbe O^1O^2.

Les mélanges qui commencent à se solidifier en séparant C ou D arrivent sur les surfaces de séparation secondaire de C + (AB) ou D + (AB), et suivent sur celles-ci des chemins semblables à ceux que nous venons d'étudier et qui peuvent être décrits de la même manière.

* * *

Ces mêmes principes peuvent servir pour tracer le chemin de solidification d'un mélange quaternaire dont se séparent des cristaux mixtes ternaires. comme il est indiqué dans la figure 14.

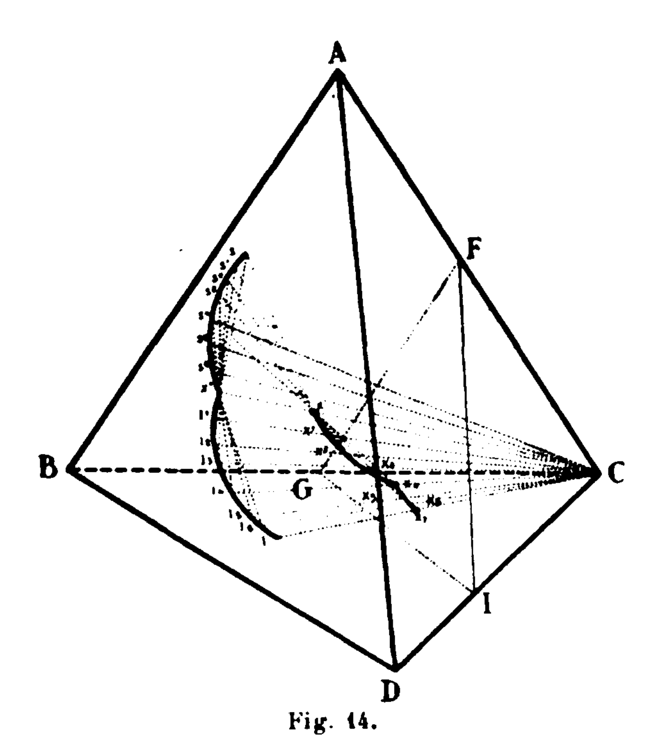


Fig. 14.

Nous admettrons encore ici, comme nous l'avons fait dans le cas précédent, que l'addition de C ne fait pas varier le rapport qui existe, dans le système ternaire ABD, entre le liquide et les cristaux mixtes ternaires; c'est-à-dire que nous admettrons qu'un cristal mixte ternaire, en équilibre avec un liquide quaternaire, aura la même composition qu'un cristal mixte ternaire en équilibre avec

un liquide ternaire dans lequel le rapport des composants est le même que dans le liquide quaternaire. Par suite, si l'on connaît ce rapport dans un mélange quaternaire quelconque on pourra lire, directement sur le diagramme ternaire ABD, la composition des cristaux mixtes coexistants.

Soit x le mélange quaternaire dont on désire établir le chemin de solidification.

Soit x' la projection de x, à partir de C, sur le plan ABD; x' est alors le mélange ternaire dans lequel les rapports A/B/D sont les mêmes qu'en x. Supposons x' liquide, et traçons sur ABD le chemin de solidification. On sait (1) que celle-ci débutera dès que la ligne du liquide sera en contact avec le faisceau hétérogène qui s'en approche avec l'abaissement de température. Aussitôt ce contact établi, le solide *s* commence à se déposer et sa composition est fournie par le point conjugué de x' appartenant à la ligne de solide correspondant. Le faisceau hétérogène s'abaisse avec la température, et x' entre dans la zone hétérogène de sorte que le mélange se divise en une partie liquide et une partie solide dont les compositions respectives sont fournies par l^1 et s^1, la droite de conjugaison étant $l^1x's^1$. La solidification se termine quand la ligne du solide passe par x', et c'est alors l le dernier liquide dont la coexistence avec x' sera possible. Par conséquent le chemin que le liquide x' parcourt pendant la solidification sur la face ABD est $x'l^1l^2l^3l^4l^5l$, et celui du solide conjugué $m\,m^1m^2m^3m^4m^5m^6x'$.

Ces chemins sont dessinés fortement agrandis dans la figure pour en obtenir une représentation aussi claire que possible.

Dès que x commence à se solidifier, il se dépose ainsi un solide ternaire *s*, conjugué de x'. Il s'agit maintenant d'établir comment se déplace x à l'intérieur du tétraèdre à mesure que la solidification continue, pendant que le solide primitif s^1 se meut le long de $s\,s^1\ldots x'$. Pour trouver ce chemin on peut opérer comme suit.

Réunissons les points représentatifs des compositions successives de *s* avec x, et les points représentatifs des compositions des liquides successifs conjugués de *s* avec C.

Chaque droite sx se trouve sur le même plan que la ligne qui unit C avec le liquide ternaire conjugué de *s* : chacune des droites du faisceau sortant de C vient rencontrer la ligne sx, et chacun de ces points d'intersection sera un des points du chemin de solidification de x. En effet, chacun de ces points se trouve sur la même droite avec x et avec le point représentant la composition du cristal mixte ternaire en équilibre avec le liquide représenté par le point d'intersection.

Le liquide x parcourt ainsi le chemin $x^1x^2x^3x^4$, pendant que le solide change de composition de *s* a s^4.

En x^4 le liquide arrive sur la surface de séparation secondaire des cristaux mixtes ternaires + C, et ici C aussi commence à se séparer du liquide.

Maintenant le solide global en équilibre avec le liquide sur FGI, n'est plus représenté par des points de la face ABD, mais par des

(1) SCHREINEMAKERS, *Zeit. phys. Ch.*, 1905, t. **52**, p. 524.

points de l'espace intérieur du tétraèdre qui se trouvent sur les génératrices d'une surface conique qui sort de C et s'appuie sur $s^4s^5s^6x^4$.

Par conséquent, les compositions successives du liquide sur la surface de séparation secondaire sont représentées par les intersections avec la surface secondaire du faisceau des droites qui passent par x, et qui ont les extrémités de solide appuyées sur des points des génératrices de la susdite surface, lesquels s'éloignent successivement du plan ABD.

On peut déterminer plus simplement les intersections en réfléchissant que, puisqu'on fait l'hypothèse que le liquide quaternaire en équilibre avec un solide ternaire contient les trois composants du solide dans les mêmes proportions dans lesquelles ils sont contenus dans le liquide ternaire en équilibre avec le même solide, les intersections avec la surface FGI du faisceau de droites qui passent par x, et dont les extrémités s'appuient sur les génératrices de la surface conique C $s^4s^5s^6x^4$, sont les mêmes que les intersections des génératrices de la surface conique C $l^4l^5l^6$ avec la même surface.

Dans la figure 14 on a construit quatre points de ce chemin, c'est-à-dire $x_4x_5x_6x_7$.

En x_7 le mélange termine sa solidification. Le chemin total du mélange est par conséquent $xx_1x_2x_3x_4x_5x_6x_7$: le bout $xx_1x_2x_3x_4$ est parcouru dans l'espace, et le bout $x_4x_5x_6x_7$ sur la surface FGI.

* * *

On peut enfin envisager le cas où l'on ait la séparation de cristaux mixtes quaternaires.

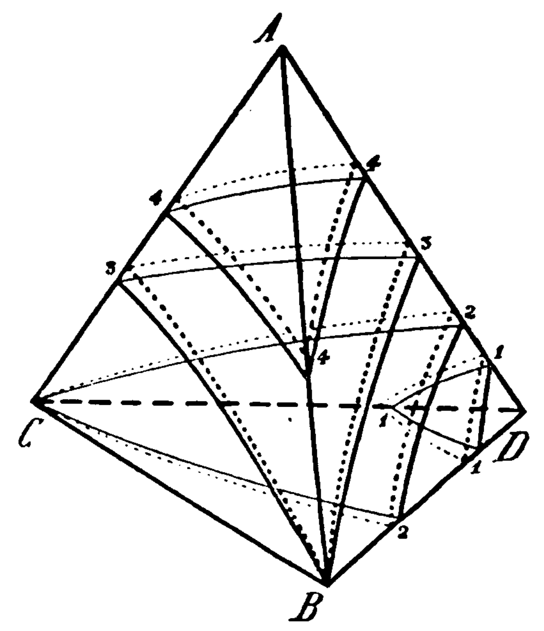


Fig. 15.

La manière dont s'accomplit la solidification dans ce cas a été

déduite par un procédé différent des précédents. En effet il a été démontré que la méthode graphique du potentiel, dont l'école hollandaise a fait un usage très étendu, peut s'appliquer à l'étude des rapports d'équilibre dans les systèmes à quatre composants.

En faisant des hypothèses opportunes sur la forme des surfaces du potentiel thermodynamique, on a déduit les caractéristiques de quatre types différents de diagramme.

Dans le cas de miscibilité complète à l'état solide, évidemment, dans le diagramme tétraédrique n'apparaissent ni surfaces, ni

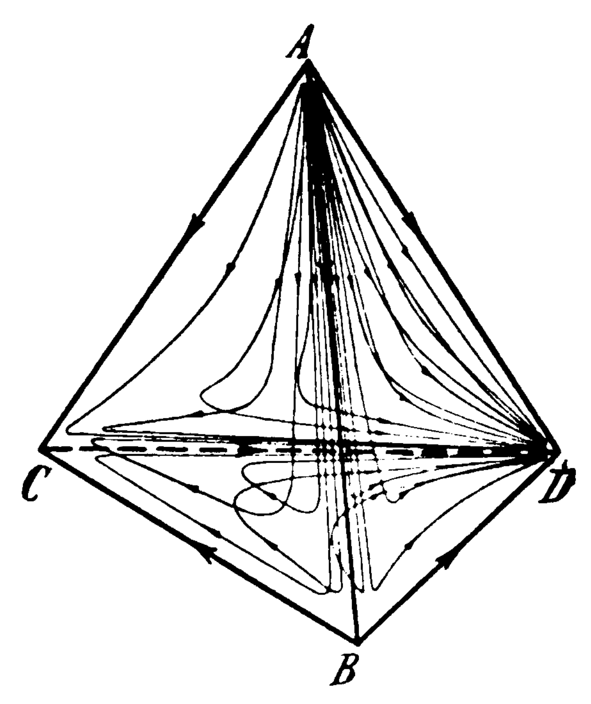


Fig. 16.

courbes, ni points caractéristiques, si on se rapporte aux mélanges complètement solidifiés. A chaque température intermédiaire entre celle à laquelle ils sont solides, le tétraèdre se divise en trois zones. Par exemple, dans la figure 15, à la température I on a la zone dans le voisinage de D, limitée par les faces du tétraèdre concourant en D et par la surface des liquides, où les mélanges qui y sont compris existent à l'état stable constitués par un seul liquide homogène; la zone des mélanges hétérogènes, limitée elle aussi par les faces du tétraèdre concourant en D et par les deux surfaces des liquides et des solides, où chaque mélange qui y est compris existe à l'état stable divisé en deux phases, une phase liquide et l'autre solide; la zone restante du tétraèdre, où les mélanges qui y sont compris existent à l'état stable formés par un seul solide.

Lorsque la température augmente, la zone des mélanges hétéro-

ènes se déplace à l'intérieur du tétraèdre de façon à s'éloigner oujours davantage de D. Et puisque l'on suppose que le point de ısion croît successivement de D à C, B, A, et que dans tous les sys-mes n'apparaissent ni minima ni maxima, les positions succes-.vement prises par la zone hétérogène devront être semblables à elles marquées par les indices 2, 3, 4, jusqu'à sa disparition en A.

Si la solidification des mélanges s'accomplit de façon qu'il y ait onstamment équilibre entre le liquide et la quantité totale de olide qui s'est déposée, les chemins que parcourent les composi-

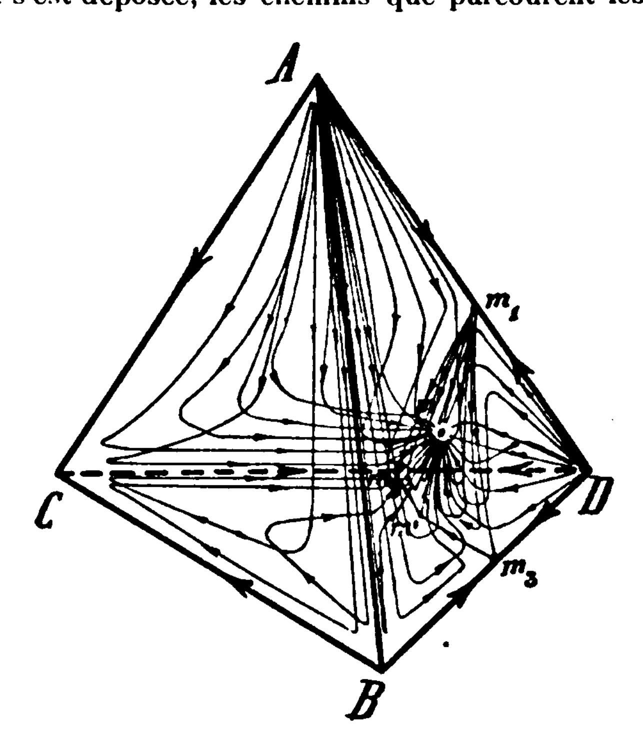


Fig. 17.

sitions du solide et du liquide seront représentés par deux courbes : la première part du point conjugué du point représentant le mélange que nous examinons, et la deuxième part de ce point lui-même.

Les points des deux courbes sont en correspondance univoque entre eux et font partie d'une même droite avec le point figuratif du mélange en examen, c'est-à-dire avec le point d'intersection des deux courbes elles-mêmes.

Si enfin la vitesse de transformation des cristaux est infiniment petite, et que le liquide se trouve par conséquent en équilibre seulement avec les cristaux qui se sont déposés les derniers, alors les chemins de solidification deviennent semblables à ceux marqués dans la figure 16, où on a tracé les chemins de quelques mélanges quaternaires.

La flèche indique la direction selon laquelle la température baisse.

Les chemins forment une étoile qui rayonne de A et se porte en D, et chaque mélange suit, en se solidifiant, la courbe de cette étoile qui passe par le point qui le représente.

Dans le cas où il y a un minimum à l'intérieur du tétraèdre, les chemins se présentent au contraire comme dans la figure 17.

Alliages a deux couches liquides.

On peut déduire la marche de la solidification dans le cas où la série des cristaux mixtes binaires, ternaires et quaternaires présente des lacunes de miscibilité à l'état solide, en combinant convenablement ce qui a été exposé sur la solidification des alliages à cristaux mixtes, et ce qui a été dit pour le cas dans lequel les solides qui se séparent sont des composés purs.

Pour les détails de cette déduction je renvoie le lecteur aux mémoires déjà cités au début.

Je crois cependant utile de faire remarquer, au moins sommairement, qu'on observe des complications lorsque les alliages fondent en donnant, au lieu d'un liquide homogène, deux couches liquides.

Je me contenterai de discuter les phénomènes de solidification pour le seul cas où, des deux couches liquides de l'alliage fondu, se séparent des composants purs.

Le cas le plus simple est celui qui est représenté par la figure 18, où l'on admet que les seuls solides possibles soient les quatre composants A, B, C, D, et que seulement une partie des mélanges contenus dans l'espace de séparation primaire de B se divise en deux couches liquides.

La zone où il n'y a pas de miscibilité liquide est limitée par la surface $\alpha\alpha_1\alpha_1\alpha_1$: les mélanges qui y sont compris sont, à l'état liquide, formés par deux couches.

Pour s'orienter sur les complications introduites par la présence de deux couches liquides, de brèves considérations peuvent suffire.

Dans un système binaire deux liquides et un solide coexistants forment un système dont la variance est nulle, c'est-à-dire qu'ils peuvent coexister seulement à une température déterminée, et les compositions des trois phases ont des valeurs nettement définies; une variation de température, par exemple un abaissement — si on étudie la loi de refroidissement d'un tel système —, est seulement possible après que, à la suite de réactions qui se produisent, une des phases disparait. Alors l'équilibre du système devient monovariant et la température peut changer.

Dans un système ternaire, au contraire, deux liquides et un solide coexistants représentent un système univariant; cela veut dire qu'il existe toute une série de températures auxquelles le système reste constitué par deux liquides et un solide en équilibre. A chacune d'elles cependant, correspondent des compositions déterminées des phases en équilibre.

Enfin dans un système quaternaire, deux liquides et un solide coexistants forment un système bivariant, c'est-à-dire qu'à chaque température à laquelle la coexistence de deux liquides et un solide est possible, correspond une série de systèmes de deux liquides et

un solide qui, à cette température, peuvent exister en équilibre entre eux, et ces systèmes sont caractérisés par la composition différente des liquides en équilibre (1).

Dans notre cas, par conséquent, pour définir l'état du système, il nous faut connaître, non seulement la température, mais aussi la composition d'un des deux liquides coexistants. Celle-ci une fois

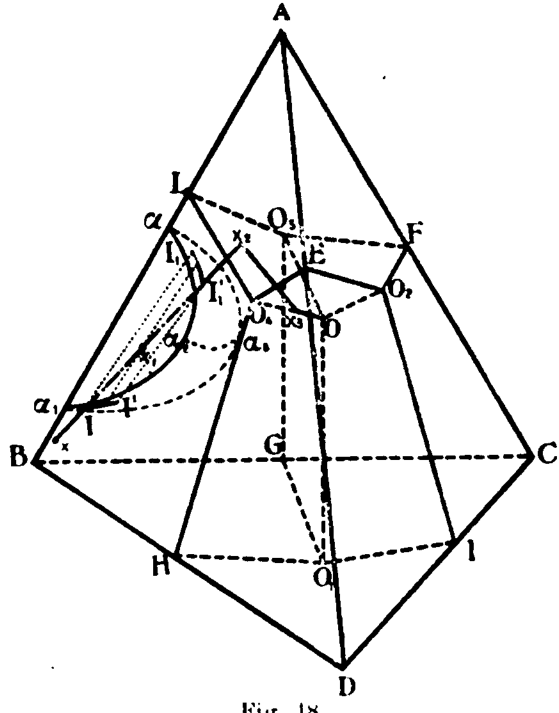


Fig. 18.

établie, la composition de l'autre liquide reste aussi établie, et c'est celle du liquide conjugué.

Dans l'espace des mélanges qui ne sont pas miscibles, il existe donc deux surfaces qu'on peut appeler de conjugaisons : elles caractérisent deux séries de liquides conjugués, qui peuvent coexister avec le solide B. Ces surfaces de conjugaisons sont formées par l'ensemble des droites de conjugaisons, qui, pour chaque température, déterminent, avec leur intersection sur les surfaces de lacune liquide, les compositions des liquides conjugués.

Un mélange qui appartient à l'espace de lacune liquide, à une température pas trop supérieure au point de solidification, est constitué par deux liquides de composition différente.

En faisant baisser la température, à un certain moment le solide B commence à se séparer, et le système vient ainsi à être constitué par trois phases : un solide B et deux liquides.

(1) SCHREINEMAKERS, *Zeit. Physik. Chem.*, 1907, t. 55, p. 619; FONTEIN, *id.* 1910, t, 73, p. 212.

Si B se sépare d'un liquide homogène, le chemin de solidification est représenté par une droite qui sort de B et passe par le point représentant la composition du mélange originaire : l'extrémité de cette droite donne, en se prolongeant, les compositions que le liquide prend successivement avec le progrès de la solidification. Le fait que dans ce cas le liquide est divisé en deux couches n'apporte aucune modification essentielle : les chemins de solidification des mélanges qui se divisent en deux couches sont constitués eux-mêmes par des droites sortant de B, et qui passent par les points représentant les compositions primitives des mélanges; mais les extrémités de liquide de ces droites à l'interieur de l'espace de non-miscibilité ne représentent cependant pas les compositions des liquides en équilibre. Ces extrémités vont se déplaçant successivement sur les droites de conjugaisons des surfaces isothermes successives de conjugaisons intérieures à l'espace de la lacune liquide, et les compositions des liquides en équilibre sont pour cela déterminées par les intersections de ces droites avec la surface de lacune.

Le chemin de solidification devient ainsi semblable à celui du cas où l'on a un seul liquide homogène; la seule différence consiste en ceci, que l'extrémité de liquide du chemin ne représente pas une seule phase, mais la composition totale des deux liquides coexistants.

Avec le progrès de la solidification, la composition totale du liquide se déplace en ligne droite en s'éloignant de B, jusqu'à ce que le point représentatif du liquide arrive sur la surface de la lacune : ici une des deux couches disparaît, et la partie liquide du mélange qui se solidifie se trouve constituée par une seule phase.

Dès le commencement de la solidification, le point représentant les compositions successives que le liquide qui se solidifie prend dans son ensemble, a parcouru jusqu'ici un segment de droite, pendant que les compositions effectives des deux couches liquides ont varié sur la surface de lacune; le segment de droite représente donc un bout de chemin idéal de solidification.

Une fois que la composition du liquide est arrivée sur un point de la surface de lacune, la solidification continue de la façon déjà connue : B se sépare, et le point représentatif du liquide se déplace sur la droite qui unit B avec la composition primitive du mélange, vers la surface de séparation secondaire.

Un mélange intérieur à la surface de lacune se solidifie donc en deux temps : dans un premier il parcourt un chemin donné par le segment de droite sortant de B, compris entre le point qui représente la composition du mélange originaire et l'intersection de cette droite avec la surface de lacune, et pendant cette première période les compositions des deux couches liquides changent sur la surface de lacune; dans un deuxième temps le chemin de solidification est le même que pour tout autre mélange.

Un mélange extérieur à la surface de lacune, et constitué par conséquent à l'état liquide par une phase unique, peut, selon sa position dans le tétraèdre, être formé par deux couches liquides pendant la solidification.

C'est de cette façon que se comportent les mélanges compris entre la surface de lacune et la surface conique qui a B pour sommet et est tangente à la surface de lacune. Ces mélanges ont en effet des chemins de cristallisation qui sortant de B, entrent, pour ainsi dire, dans l'espace de lacune, et le traversent en ligne droite. Ils commencent donc à cristalliser en parcourant un premier bout de chemin réel : ils continuent à se solidifier en parcourant un premier bout de chemin idéal à l'intérieur de l'espace de lacune pendant que les liquides changent de composition sur la surface de lacune, et continuent enfin à se solidifier en parcourant de nouveau des parties de chemin idéal en dehors de l'espace de lacune.

Tous les autres mélanges de l'espace de séparation primaire de B se solidifient de la façon connue.

Dans la figure 18 est marqué le chemin de cristallisation d'un mélangé x : de x à l le chemin est réel; de l à l'_1 il est idéal, c'est-à-dire le segment $l\ l'_1$ donne les compositions totales des deux liquides conjugués dans les deux séries ll' et $l'_1 l_1$ (les lignes pointillées entre $l_1 l'_1$ et $l l'$ représentent les droites de conjugaigaisons); enfin de l'_1 à x_2 le chemin redevient réel.

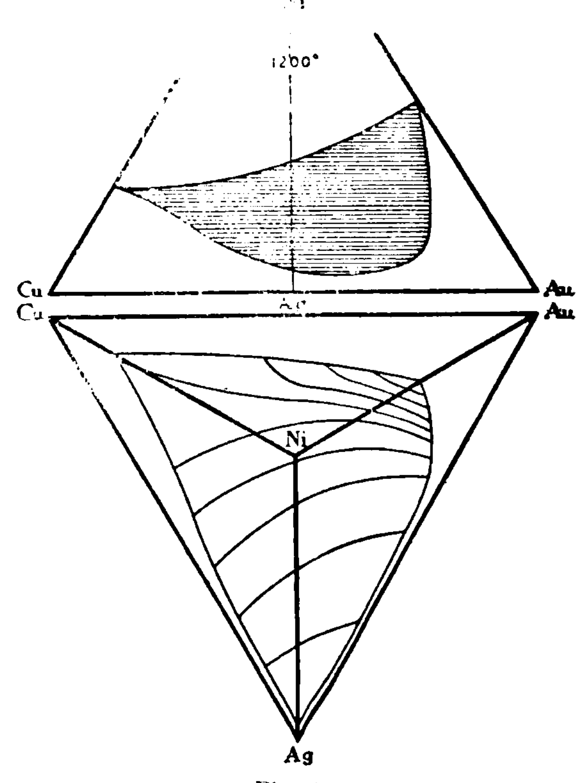


Fig. 19.

En dehors des alliages de Pb, Cd, Bi, Sn, on n'a guère soumis à

une recherche systématique que ceux de Fe, Ni, Mn, Cu, et de Ni, Cu, Au, Ag.

Dans le premier cas, l'aspect du diagramme tétraédrique est déterminé par les caractéristiques de la série Fe–Cu, où existe une miscibilité partielle aux états solide et liquide : on trouve en effet,

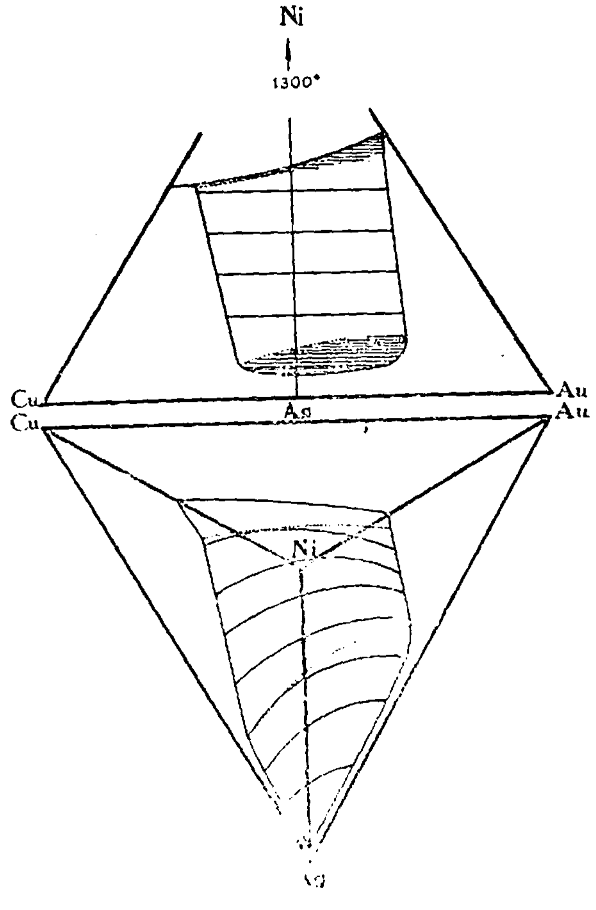


Fig. 20.

dans le diagramme quaternaire, un espace de miscibilité complète et un autre de lacune solide, qui sont nettement délimités.

Dans le second cas le diagramme devient plus complexe à cause des rapports qu'on observe entre les différentes series d'alliages binaires qui comprennent les quaternaires.

La caractéristique prédominante de ce cas est la lacune de miscibilité à l'état liquide, dont on a fait l'étude.

En effet, le nickel et l'argent ne se mélangent que partiellement à l'état liquide, et les deux couches qui se forment dans la série binaire Ni-Ag, se continuent par un trait étendu dans les alliages ternaires de Ni, Cu, Ag et de Ni, Au, Ag.

Il en résulte une large zone de miscibilité partielle liquide entre

les alliages de ces quatre métaux. On en a déterminé les contours. Les figures 19 et 20 reproduisent deux isothermes tracées en se basant sur les résultats expérimentaux; elles donnent la composition de tous les alliages dont la solidification débute à 1200° et à 1300°.

A la première température, tous les liquides sont homogènes (le pointillage de la projection verticale marque l'homogénéité à l'état liquide); tandis qu'à la seconde température, les mélanges compris entre les deux lignes pointillées, sont divisés en deux liquides quand ils commencent à se solidifier (partie blanche dans le haut), et il n'y a que deux petites zones extrêmes de l'isotherme qui représentent les mélanges formés par un liquide homogène à l'instant de la solidification.

Les alliages qui sont en dehors de la zone de lacune solide ont un seul intervalle de solidification, et lorsque celle-ci est terminée, à la condition qu'elle ait traversé des états successils d'équilibre, ils devraient être constitué d'un cristal mixte homogène quaternaire; ceux qui sont au contraire à l'intérieur doivent, après la solidification primaire, présenter un intervalle de solidification secondaire, et fournir, lorsque celle-ci est terminée, deux cristaux mixtes quaternaires.

En fait, la séparation de l'alliage liquide en deux couches et la complexité du liquide qui se solidifie, rendent fort compliquée la marche de la solidification, et augmentent la difficulté, déjà importante dans les alliages binaires, qui s'oppose à l'établissement d'un équilibre réel entre le liquide et le corps de fond.

C'est pourquoi leur structure est le plus souvent hétérogène.

* * *

Les principes qui viennent d'être exposés ici ont un caractère général et peuvent être utilisés pour l'étude de tous les produits qui se forment par refroidissement de masses fondues à quatre composants. ils trouveront cependant leur emploi dans des cas autres que ceux des alliages et ont été effectivement appliqués à la solution des problèmes de pétrogenèse.

Il faut espérer pourtant, maintenant que la voie a été aplanie, que l'attention des chercheurs se tournera de plus en plus vers l'étude de ces problèmes complexes.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 13 NOVEMBRE 1925

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Wladimir Rodionow, professeur à l'École technique supérieure de Moscou, Dorogomilowskij Wal 1, 21; présenté par MM. Ch. Moureu et E. Fourneau.

M. N. Prilejaeff, professeur à l'Université de Minsk, Russie ;

M. D. Zavrieff, professeur à l'Institut polytechnique, 10, Leningradskaja à Tiflis (Caucase).

présentés par M. Favorsky et Mme Zalevsky-Kibardine.

M. Austin M. Patterson, professeur à Antioch College, Yellovs Spring, Ohio, U. S. A., présenté par MM. R. Marquis et C. Marie.

M. Taradoire, ingénieur-chimiste, pyrotechnie maritime de Toulon, présenté par MM. Guntz et Rosset.

M. Louis-Charles-Joseph Freyssinge, pharmacien, licencié ès sciences, 6, rue Abel, à Paris, présenté par MM. Ch. Moureu et C. Poulenc.

M J. J. Awad, pharmacien en chef du gouvernement du Soudan, 32, rue des Ecoles, à Paris, présenté par MM. Grimbert et Fleury.

M. Kashichi Ono, Dr ès sciences de l'Université impériale Tohoku à Sendaï, Japon, Institut chimique, 67, rue Pasteur, à Lyon.

M. Andry-Bourgeois, ingénieur des Mines, 20, rue Le Sueur, à Paris, présenté par MM. Matignon et Urbain.

M. Rolland, préparateur du cours de chimie tinctoriale, au Conservatoire des Arts et Métiers, présenté par MM. Wahl et R. Marquis.

Mlle Valentine Plavkowsky, professeur de chimie organique à l'institut de médecine, à Léningrad, présentée par MM. E. Fourneau et R. Marquis.

M. Roger Rougier, ingénieur des Poudres, 137, rue Ordener, présenté par MM. Ch. Moureu et Lorrette.

M. C. L. Butler et M. John R. Robertson, Laboratoire de chimie organique du Collège de France, présentés par MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La Concentration en ions hydrogène de l'eau de mer, le P_H, de R. Legendre.

Explosifs, poudres, gaz de combat, de Paul Pascal.

L'industrie chimique des bois, de Dumesny et Noyer.

Introduction à l'étude des colloïdes, de W. Kopaczewski.

Structure des molécules, de V. Henri.

Contribution à l'etude de la distillation des mélanges ternaires hétérogènes, thèse de doctorat de M. J. Barbaudy.

Étude de bases indaniques, thèse de doctorat de M. A. Dondelinger.

Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris, dressé sous la direction de M. A. Lacroix.

Annuaire de l'Union des industries chimiques.

A catalogue of British scientific and technical books.

Recherches sur la Lysorithine, de S. Belfauti.

Industrie des cyanures, de P. Brun.

Sur la décomposition explosive de C^2H^2, de S. Alexejev.

Noticia histórica da quimica portuense nas suas relações com o ensino médico no Porto, de A. de Aguiar.

Chemical research in India, de Priyada Ranjau Ray.

La théorie chimique des états correspondants. de G. Boitard.

La formation de las cumarinas, de S. A. Celsi.

Carbonato neutro o normal y bicarbonato, de L. Rossi.

Sur les acides α- et β-naphtoxyméthylacétiques, de G. Balaceano.

La Révolution chimique et la transmutation des métaux, de F. Jollivet Castelot.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 414, par M. Groh, à la date du 1er août 1925.
N° 415, par M. Quélet, à la date du 8 août 1925.
N° 416, par M. Rosset, à la date du 21 août 1925.
N° 417, par M. Priou, à la date du 12 octobre 1925.
N° 418, par M. Picon, à la date du 12 octobre 1925.

M. le président fait part à la Société de la mort de trois de nos membres : M. Coffignier, M. Ricuaud et M. Chandler.

M. le président informe la Société de la nomination de notre collègue Berlemont au grade de chevalier de la Légion d'Honneur, et la promotion de nos collègues A. Job et L. J. Simon, au grade d'officier. Il leur adresse les félicitations de la Société.

L'iode dissimulé des laminaires.

M. Freundler entreprend l'exposé méthodique des recherches qu'il a poursuivies au cours des dernières années avec la collaboration de MM[lles] Ménager, Laurent et Lelièvre, sur l'iode des laminaires.

Après avoir décrit les procédés employés pour le dosage de l'iode (incinération, bisulfitage, combustion intégrale), M. Freundler montre que, dans des conditions d'évolution biologique, de région et d'époque exactement déterminées, certains tissus (frondes, stipes) renferment, outre une certaine quantité d'iode normal, une proportion notable (de 50 à 100 0/0 de l'iode total) d'une matière, qui ne possède aucune des propriétés caractéristiques de l'iode, mais qui est susceptible, soit spontanément, soit par des traitements appropriés, de donner naissance à une quantité également notable d'iode ordinaire. Cette substance a reçu provisoirement le nom *d'iode dissimulé* (Id).

M. Freundler expose brièvement l'interprétation de la nature de cet iode dissimulé à laquelle il s'est arrêté, et il indique les faits et les notions d'ordre divers sur lesquels cette interprétation est basée.

Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins.
Squalène et spinacène.

M. Emile André communique à la Société les résultats d'une étude qu'il a faite en collaboration avec M. Henri Canal sur les composés d'additions que fournissent le squalène et le spinacène avec les acides chlorhydrique et bromhydrique.

Les auteurs ont trouvé que les hexachlorhydrates de squalène et de spinacène précédemment décrits comme des espèces chimiques pures par Tsujimoto et Chapman se laissent dédoubler l'un et l'autre par cristallisation fractionnée dans l'acétone en deux composés fondant l'un à 107-108°, l'autre à 144-145°.

Le premier beaucoup plus soluble dans l'acétone est aussi le plus riche en chlore.

Les auteurs ont constaté que les deux composés fondant à 107-108°, retirés l'un du chlorhydrate brut de spinacène, l'autre du chlorhydrate brut de squalène peuvent être mélangés sans que leur point de fusion s'abaisse; toutefois l'analyse a révélé qu'ils ne contiennent pas exactement la même quantité de chlore.

Quant aux composés de même origine fondant à 144-145°, leur mélange ne fond plus qu'à 139-140°.

Ils ont eux aussi, une teneur en chlore un peu différente.

Les auteurs concluent que le squalène de Tsujimoto et le spinacène de Chapman sont tous deux un mélange de deux corps, qui doivent avoir, d'après les analyses faites, une condensation variant entre C^{28} et C^{31}.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Le mécanisme de la synthèse des acides α-aminés
par la réaction de Strecker.

M. C. Sannié montre que, dans la réaction dite de Strecker, l'application des formules de la loi d'action de masse ne permet pas d'obtenir une constante de vitesse, et ne donne aucun renseignement sur le mécanisme cinétique de la réaction. Se basant sur les résultats expérimentaux qu'il a obtenus, il propose une équation empirique qui permet de calculer la quantité x d'acide cyanhydrique transformé à l'instant t, à une température donnée, dans la réaction globale :

$$(1) \qquad CH^3\text{-}CHO + NH^3 + HCN = CH^3\text{-}CH\begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown CN \end{matrix} + H^2O$$

Cette équation, mise sous la forme :

$$K = \frac{1}{t}\left(\frac{x}{a-x}\right)\frac{x}{t}$$

permet de conclure que la réaction 1) suit le mode bimoléculaire irréversible, la réaction étant perturbée proportionnellement à x et à $\frac{1}{t}$.

Observations présentées par M. G. CHAUDRON *au sujet d'une remarque faite par* M. DUCRU *sur la communication de* M. X. WACHÉ.

A la suite de la communication de M. X. Waché sur la vitesse de dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique, M. Ducru a présenté diverses observations qui ont été insérées au procès-verbal de la dernière séance; je tiens à rappeler la réponse de M. Waché, absent de Paris cette semaine.

M. Waché a observé que la vitesse de dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique variait dans de fortes proportions en fonction des traitements thermiques et mécaniques antérieurs.

Il définissait l'échantillon étudié par le dosage des deux impuretés principales : le fer et le silicium. Chaque série d'expériences était faite sur un même échantillon et de chacune on pouvait tirer les mêmes conclusions, quoique les aluminiums fussent d'origines très différentes. L'amplitude des phénomènes observés pour les mêmes traitements thermiques et mécaniques semble bien n'être déterminée que par la teneur en fer et en silicium. D'ailleurs la conclusion, à laquelle conduit le travail de M. Waché, est que la vitesse de dissolution est extrêmement sensible au mode de répartition des impuretés et à l'état sous lequel elles se trouvent dans l'aluminium. Ainsi la vitesse d'attaque est très différente suivant que le silicium est libre ou combiné ou que le fer est à l'état de $FeAl^3$ ou de solution solide.

L'analyse quantitative est donc tout à fait insuffisante pour caractériser l'état du métal, il faut en outre considérer les traitements mécaniques et thermiques subis par l'échantillon.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 133. — Influence de la température sur le poids moléculaire du cuivre; par A. JOUNIAUX.

(13.10.1925.)

Nous avons étudié les variations du poids moléculaire du cuivre avec la température en utilisant d'une part, la formule de Clapeyron et la règle de Trouton-de Forcrand, d'autre part la loi cryoscopique de Raoult Van't Hoff :

1° *Formule de Clapeyron et règle de Trouton-de Forcrand.* — Les tensions de vapeur du cuivre ont été déterminées en fonction de la

température par Greenwood (1) et par Ruff et Bergdahl (2). Les résultats suivants de Ruff et Bergdahl, choisis de manière à jalonner régulièrement la zone des températures observées :

$$t_1 = 2300^{\circ} \qquad p_1 = 752^{mm}$$
$$t_2 = 2245 \qquad p_2 = 404$$
$$t_3 = 2175 \qquad p_3 = 209$$

nous ont donné pour les constantes de l'équation de Dupré :

$$\text{Log}\, p = \frac{m}{T} + n\, \text{Log}\, T + z$$

les valeurs suivantes :

$$m = 250,995$$
$$n = 565407,4$$

A la température absolue d'ébullition du cuivre, soit 2583°, on a donc :

$$nT - m = 82912,685$$

Si on choisit comme unité de masse la masse atomique, l'équation de Clapeyron-Clausius, mise sous la forme :

$$L = \frac{pu(nT - m)}{ET}$$

nous donne pour valeur de la chaleur latente de vaporisation atomique A L :

$$AL = \frac{10332,656 \times 11,205 \times 82912,685}{63,57 \times 426 \times 2583} = 137,2$$

Calculant avec la formule qu'il a proposée la constante K de l'équation de Trouton, M. de Forcrand (3) trouve que pour :

$$T = 2583^{\circ}, \qquad K = 27,063$$

On a donc : $ML = KT = 27,063 \times 2583 = 69904$

D'où on déduit : $M = \frac{69904}{137,2} = 509,5$

La molécule de cuivre est donc octoatomique à la température d'ébullition de ce métal. C'est la plus forte condensation atomique que nous ayions observée jusqu'ici, et nous avons cru devoir chercher une vérification de cette conclusion en utilisant les données numériques de Greenwood qui nous ont donné, pour les constantes de Dupré, les valeurs :

$$m = 323,35$$
$$n = 760744,6$$

(1) *Proc. R. Soc.* (A), 1910, t. 83, p. 486.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1919, t. 106, p. 89.
(3) *C. R.*, 1913, t. 156, p. 16[illegible].

Pour T = 2583, on a :

$$nT - m = 74468,45$$

On trouve alors : $AL = 123,25$

D'où : $$M = \frac{69904}{123,25} = 567,1$$

Quoique les résultats de Greenwood soient moins bien ordonnés que ceux de Ruff et Bergdahl, ils confirment notre conclusion précédente, aux erreurs expérimentales près.

Connaissant les constantes m et n, il nous serait facile de calculer les valeurs de la chaleur latente de vaporisation atomique à toutes les températures pour lesquelles la tension de vapeur du cuivre a été déterminée et la formule de M. de Forcrand nous permettrait alors de fixer les valeurs de M, correspondantes à ces températures. Mais les expériences de Greenwood et de Ruff-Bergdahl n'ont été faites qu'entre 2253 et 2583° abs., c'est-à-dire entre des limites de températures trop resserrées pour qu'un tel calcul vaille d'être poursuivi.

2° *Cryoscopie du cuivre.* — L'expression analytique des lois de Raoult et Van't Hoff :

$$M = \frac{0,02\,T^2}{L\left(\frac{C}{P}\right)_0}$$

nous permet de calculer le poids moléculaire M du cuivre dissous dans un élément chimique fusible à une température T, si nous connaissons d'une part la chaleur latente de fusion du dissolvant et d'autre part le coefficient d'abaissement à l'origine $\left(\frac{C}{P}\right)_0$. On sait que si les composants ne sont miscibles à l'état solide qu'entre des limites déterminées, la loi de Raoult n'est exacte que si on prend pour coefficient d'abaissement à l'origine l'expression $\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0$ dont nous avons déjà défini les termes.

C'est ainsi que l'étude thermique des alliages *Fer*-Cuivre ayant montré à Sahmen (1) que lors de la solidification de ces alliages à forte teneur en fer, il se précipitait des cristaux mixtes contenant de 0 à 3,5 0/0 en poids du mélange total de cuivre, nous avons pu fixer à 6,6 la valeur de $\left(\frac{C}{p_1 - p}\right)_0$.

Pour le fer, T = 1805, et L = 59 Calories.

On a donc : $$M = \frac{0,02 \times 1805 \times 1805}{59 \times 6,6} = 166,8$$

En son mémoire, Sahmen indique également les résultats obtenus dans l'étude de la fusibilité des alliages *Cobalt*-Cuivre : la déter-

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 57, p. 1.

mination des points de solidification commençante et finissante met en évidence d'une part la non formation de composés définis et d'autre part l'existence de deux séries de cristaux mixtes renfermant respectivement de 0 à 10 0/0 et de 95,5 à 100 0/0 de cuivre. Les données numériques publiées par l'auteur nous ont permis de calculer $\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0$ que nous avons trouvé égal à 3,87.

La chaleur latente de fusion du Cobalt n'ayant pas été déterminée expérimentalement, nous l'avons calculée par la formule que nous avons proposée en un mémoire précédent (1). Cette formule montre que pour : $T = 1751°$, température absolue de fusion du cobalt, on a : $K = 1,8918$.

Dès lors : $$M = \frac{0,02 \times 1751 \times 58,97}{1,8918 \times 3,87} = 282$$

C'est encore à Salmen que nous devons de savoir que lors de la solidification des alliages de *Magnésium* et de Cuivre riches en magnésium, les premiers cristaux qui se précipitaient étaient de métal pur. Les résultats de cet auteur, analogues à ceux d'Ourasoff (2) montrent que : $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 4,27$ environ.

Température absolue de fusion du magnésium : 924°.
Chaleur latente de fusion de ce métal : 72 calories.

D'où : $$M = \frac{0,02 \times 924 \times 924}{4,27 \times 72} = 55,5$$

L'étude de la solidification des alliages d'*Aluminium* et de Cuivre commencée par H. Le Châtelier, a été reprise par de nombreux auteurs : Guillet, Dejeau, Campbell et Mathews, Carpenter et Edwards... Ces travaux mettent en évidence ce fait que les alliages riches en aluminium laissent déposer lors de leur solidification, des cristaux mixtes contenant de 0 à 4 0/0 de cuivre. Corrigés de cette influence, les résultats de Gwyer (3) nous ont donné :

$$\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 3,4$$

Dans le cas particulier de l'Aluminium : $T = 931°$ et $L = 80$.

On a donc : $$M = \frac{0,02 \times 931 \times 931}{80 \times 3,4} = 63,7$$

Les diagrammes thermiques des alliages *Antimoine*-Cuivre, établis par Baykoff (4) et par Carpenter (5) nous ont montré que : $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 7,4$. Pour l'Antimoine : $T = 903$ et $L = 40,5$.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 513.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1909, t. **6**, p. 767.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **57**, p. 113.
(4) *Bull. Soc. enc.*, 1903, p. 626.
(5) *Int. Z. Metallog.*, 1913, t. **4**, p. 304.

On déduit : $$M = \frac{0,02 \times 903 \times 903}{7,4 \times 40,5} = 54,4$$

Les recherches de Sahmen (1) et surtout celles de Heycock et Neville (2) concernant les alliages de *Cadmium* et de Cuivre, prouvent que $\frac{C}{P}$ est sensiblement indépendant de P et égal à 6,25 en moyenne. A 594° absolus, température de fusion du cadmium, on a dès lors :

$$M = \frac{0,02 \times 594 \times 594}{13,7 \times 6,25} = 82,4$$

Le cuivre est très peu soluble dans le *plomb* : malgré cette difficulté, les résultats expérimentaux de Heycock et Neville (2 et 3) montrent avec une netteté suffisante que : $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 19,6$.

D'autre part : $T = 600.4$ et $L = 5,37$

Nous avons enfin démontré qu'à sa température de fusion, le poids moléculaire du plomb était 280 environ. Le poids moléculaire réel du cuivre cryoscopé dans le plomb, serait donc :

$$\frac{0,02 \times 600,4 \times 600,4}{5,37 \times 19,6} \times \frac{280}{207,2} = 92,5$$

C'est aussi un caractère du Cuivre d'être peu soluble dans le *bismuth*; cependant, les 6 déterminations d'Heycock et Neville (2) nous ont fait attribuer au coefficient d'abaissement à l'origine la valeur 4,3.

Le bismuth fond à 544° absolus, sa chaleur latente de fusion est de $12^{cal},5$, son poids moléculaire est 245 à sa température de fusion. D'après ces données :

$$M = \frac{0,02 \times 544 \times 544}{12,5 \times 4,3} \times \frac{245}{208} = 129,6$$

Le cuivre est également peu soluble dans l'*étain*; ici encore, ce sont les observations de Heycock et Neville (4) qui nous ont permis de déterminer graphiquement : $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 5,50$.

Pour l'étain : $T = 505$ et $L = 14^{cal},252$

Nous avons montré que le poids moléculaire de l'étain était 307 à sa température de fusion. On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 505 \times 505}{5,50 \times 14,252} \times \frac{307}{118,7} = 168,2$$

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 49, p. 301.
(2) *Trans. chem. Soc.*, 1892, t. 61, p. 888.
(3) *Phil. trans. R. Soc.* (A), 1897, t. 239, p. 43.
(4) *Phil. trans. R. Soc.* (A), 1904, t. 202, p. 1 et *Trans. chem. Soc.*, 1890, t. 57, p. 379.

Ce sont là les seules données cryoscopiques que nous ayions pu enregistrer avec quelque sécurité.

Le *Chrome* et le *Thallium* ne sont que très peu solubles dans le cuivre à l'état fondu. Au reste, les recherches d'Hindrichs (1) d'une part et de Dœrinckel (2) de l'autre, ne nous renseignent que sur la composition et la fusibilité de l'eutectique; aucune température intermédiaire de solidification n'a été déterminée et le calcul de $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ n'était pas possible.

Les travaux de Kurnakow-Zemczuzny (3), Ruer (4) et Dœrinckel (5) sur la fusibilité des alliages du Cuivre avec le *Nickel*, le *Palladium* et le *Platine* montrent qu'il se précipite lors de la congélation de ces alliages, une série ininterrompue de cristaux mixtes de la même espèce : les lieux des températures de solidification commençante et finissante constituent un fuseau : la loi de Raoult n'est pas applicable.

L'étude de la fusibilité des alliages du Cuivre avec l'*Or* et avec le *Manganèse* de Kurnakow-Zemczuzny (6), Sahmen (7) et Zemczuzny-Urasow-Rykowskow (8) montre l'existence d'une série continue de cristaux mixtes avec un point de fusion minimum sans eutectique ; les deux constituants sont miscibles à l'état solide en toutes proportions : la loi de Raoult ne peut être ici encore, légitimement utilisée.

Heycock et Neville (9) en leur mémoire sur les alliages cuivre-*zinc* sont arrivés à cette conclusion que le liquidus est formé de 6 branches de courbes correspondantes à 6 solutions solides différentes, ces branches de courbes se raccordant aux points de transition. Cette conclusion a été confirmée par Shepherd et par Parravano. Lors donc qu'à du zinc pur on ajoute des quantités progressivement croissantes de cuivre, les températures de solidification commençante s'élèvent constamment. Dans l'expression du coefficient d'abaissement à l'origine, C est négatif et les lois cryoscopiques n'ont plus de sens.

A un autre point de vue, les diagrammes thermiques établis par Chikashigé (10) pour les mélanges Cuivre-*Tellure* et par Rudolfi (11) avec le système Cuivre-*Silicium*, nous auraient peut-être permis de déterminer pour chacun d'eux la valeur de $\left(\frac{C}{P}\right)_0$, mais les chaleurs latentes de fusion des deux métalloïdes dissolvants nous sont inconnues.

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 59, p. 420.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 48, p. 185.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 54, p. 151.
(4) *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 51, p. 223.
(5) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 54, p. 335.
(6) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 54, p. 163.
(7) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 57, p. 20.
(8) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 57, p. 253.
(9) *Trans. chem. Soc.*, 1897, t. 71, p. 419.
(10) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 54, p. 50.
(11) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 53, p. 216.

La *tonométrie* du cuivre dans le mercure ne donne aucun résultat probant. W. Ramsay (1) a observé que « l'amalgame de Cuivre est presque insoluble dans le mercure, même au point d'ébullition, donnant une dépression trop petite de la tension de vapeurs; par suite les expériences faites avec lui ont échoué. »

L'étude de la *tension superficielle* du Cuivre ne nous a pas apporté elle aussi de contribution digne d'être retenue : nous n'avons trouvé dans la littérature chimique qu'une seule détermination effectuée par Smith (2) à 1150° centigrades. Nous avons déjà fait ressortir les causes d'erreur de la méthode imaginée par l'auteur. Par ailleurs, la température critique du cuivre est inconnue et la loi de Eötvös-Ramsay ne peut nous permettre de calculer M. Dutoit et Mojoïu (3) ont bien proposé pour relier la tension superficielle au poids moléculaire, la formule suivante :

$$a^2 M = 0{,}6\,T\,(4{,}8 - \log p)$$

dans laquelle : p, représente la tension de vapeur du liquide à la température absolue T et a^2, l'expression : $\frac{2\gamma}{g d}$ (γ, tension superficielle; d, densité du liquide; g, accélération de la pesanteur). Mais la tension de vapeur du cuivre ne peut être fixée à 1150° centigrades, soit 1423° abs., que par extrapolation de la courbe de Ruff et Bergdahl, déterminée seulement entre 2253 et 2583° abs., extrapolation qui nous est apparue illégitime parce que trop prolongée.

Il nous a été possible de combler une grave lacune thermique présentée par l'ensemble des résultats précédents. En une note antérieure (2). nous avons montré que la règle de Trouton $\frac{ML}{T} = K$ est applicable au point de fusion des métaux, sous la réserve que K est non une constante, mais une fonction de la température, fonction de la forme :

$$\log K = \frac{0{,}8058}{T} - 0{,}28506 \log T + 1{,}20096$$

Cette formule montre que pour : T = 1356°, température absolue de fusion du Cuivre, on a :

$$\log K = 0{,}30867 \qquad \text{d'où : } K = 2{,}03$$

D'après les déterminations expérimentales de Richards, la chaleur latente de fusion du cuivre est de $43^{cal},3$. On a donc :

$$M = \frac{KT}{L} = \frac{2{,}03 \cdot 1356}{43{,}3} = 63{,}5$$

La molécule de Cuivre est donc monoatomique à sa température de fusion.

(1) *Trans. chem. Soc.*, 1889, t. 55, p. 532.
(2) *Meting of the Institute of metals*, London, 1914.
(3) *Journ. chim. phys.*, 1909, t. 7, p. 171.

Si nous représentons graphiquement les résultats numériques obtenus, en portant en abscisses les températures absolues et en ordonnées les valeurs correspondantes du poids moléculaire du cuivre, le lieu des points représentatifs est une courbe ABCD, dans la construction de laquelle nous devons signaler avoir observé un résultat anormal : la cryoscopie du cuivre dans l'*Argent* donne en effet une valeur aberrante du poids moléculaire du métal dissous.

L'examen métallographique des alliages cuivre-argent a montré à Osmond la formation de deux solutions solides dont les limites sont de 0 à 2 0/0 et de 98 à 100 0/0 de cuivre. Corrigées de cette influence, les observations expérimentales de Heycock et Neville (1) nous ont permis de déterminer graphiquement que $\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 10,75$.

Pour l'argent : $T = 1233°,5$ et $L = 21^{cal},1$

On a donc : $$M = \frac{0,02 \cdot 1233,5 \cdot 1233,5}{10,75 \cdot 21,1} = 134,1$$

La cryoscopie du cuivre dans l'argent conduit à cette conclusion que la molécule de cuivre est sensiblement diatomique à la température de 1233° absolus, conclusion en contradiction avec l'ensemble des résultats obtenus précédemment. Et cependant, les trois séries d'expériences de Heycock et Neville ne comptant pas moins de 28 déterminations très cohérentes, nous ont permis de fixer avec sécurité la valeur du coefficient d'abaissement à l'origine. Il est à remarquer d'ailleurs que le coefficient d'abaissement ne varie pas linéairement avec la concentration, mais décroît rapidement avec elle, ce qui, d'après Beckmann, ne s'observe que dans les cas où le corps dissous a ses atomes associés en solutions très étendues. Nous sommes en présence d'une anomalie très nette qui s'ajoute à celles que nous avons déjà signalées à propos de la cryoscopie de l'étain dans certains métaux facilement fusibles : nous reviendrons sur ces anomalies pour en tenter un essai de justification.

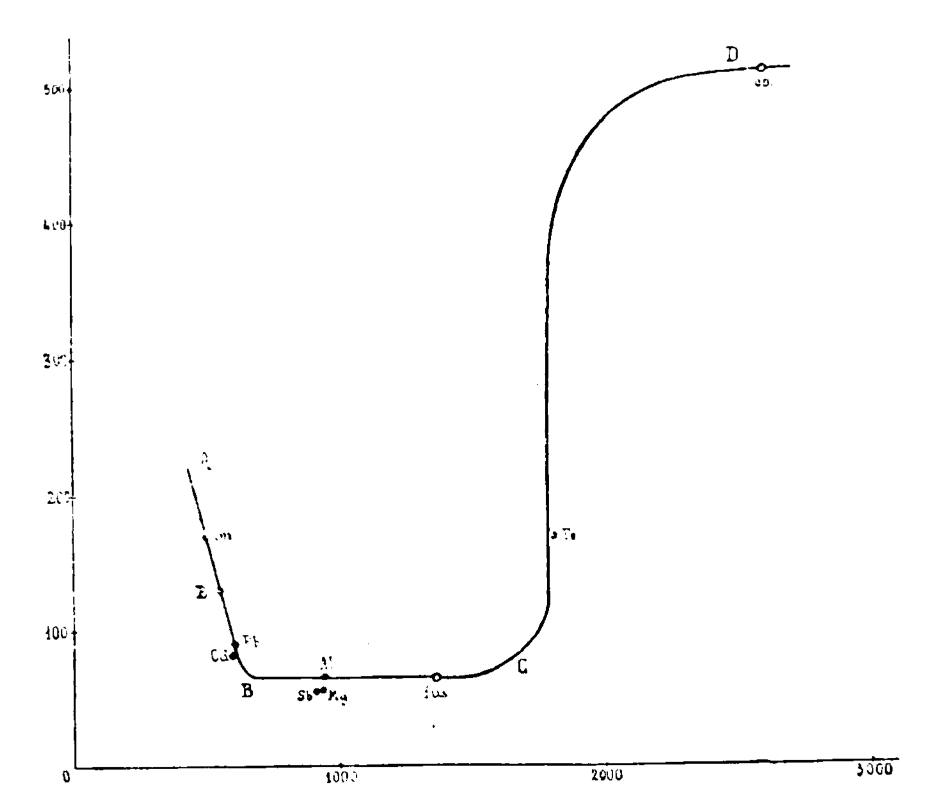
La courbe ABCD illustre la conclusion suivante : Aux températures inférieurs à 400° abs., aucune réaction mutuelle ne se produit entre les atomes de cuivre. Pour toute température comprise entre 400 et 650° abs., le poids moléculaire diminue lorsque la température croît : la polymérisation est limitée ici non pas par l'action inverse, mais par la production de faux équilibres réels.

Aux températures comprises entre 650° et le point de fusion (1356° abs.), le poids moléculaire est constant et égal au poids atomique. Enfin, aux températures comprises entre le point de fusion et le point d'ébullition, le poids moléculaire croît avec la température : monoatomique à son point de fusion, la molécule de cuivre est octoatomique à 2583° absolus. Il résulte de ces faits que la polymérisation atomique du cuivre est corrélative d'une absorption de chaleur. A plusieurs reprises, nous avons signalé cette propriété des éléments chimiques étudiés à ce point de vue : le cuivre nous

(1) *Phil. trans. R. Soc.* (A), 18[illegible], t. 1[illegible], p. [illegible]

fournit un nouvel exemple d'un phénomène caractérisant la réaction de formation de la molécule à partir des atomes constituants.

A l'examen de la courbe ABCD que nous venons de tracer, une autre remarque s'impose. Lorsque nous avons déterminé, M. P. Pascal et moi (1), la densité de certains métaux à l'état liquide, nous avons observé que le cuivre présentait une diminution particu-



lièrement rapide de la densité aux températures élevées et il paraît certain que sa courbe de dilatation présente un point d'inflexion aux hautes températures. Si, en effet, la dilatation du liquide poursuivait sa progression initiale, le métal atteindrait une densité voisine de 1 au voisinage de son point d'ébullition et cette singularité n'aurait pas échappé à Greenwood lorsqu'il détermina cette constante physique du cuivre. La courbe de dilatation que nous avons tracée en fonction de la température parait tangente à la verticale dans les parages de 1325° centigrades, soit 1600° absolus : c'est très approximativement la température de départ de la condensation rapide des atomes de cuivre. L'observation d'un point d'inflexion dans la courbe de dilatation du cuivre serait donc corrélative du début de la polymérie. L'étude des variations avec la température du poids moléculaire de l'étain nous a conduit à une conclusion identique.

(Faculté des Sciences de Lille.)

(1) *C. R.*, 1914, t. 158, p. 414 et *Revue de Métallurgie*, 1914, t. **11**, p. 469.

N° 134. — Sur une relation qualitative entre le poids moléculaire des métaux et leur densité à l'état liquide; par A. JOUNIAUX.

(13.10.1925.)

L'examen comparatif des variations avec la température du volume spécifique et du poids moléculaire des métaux liquides conduit à une remarque assez inattendue.

Nous avons démontré (1) qu'aux températures inférieures à 630°, la molécule d'*étain* éprouve une condensation d'autant plus accentuée que la température est plus basse : nous avons observé, M. P. Pascal et moi (2), que, pour toute température inférieure à 630°, la courbe des volumes spécifiques tourne sa concavité vers l'axe des abscisses. Aux températures supérieures à 630°, la courbe des volumes spécifiques présente, au contraire, sa convexité vers l'axe des x, alors que la molécule d'etain est constamment monoatomique dans cette zone thermique.

Cette observation s'étend au *cuivre* : aux températures inférieures à 1325° centigrades, le poids moléculaire de ce métal est sensiblement égal à son poids atomique, l'observation montre que la courbe des volumes spécifiques tourne sa convexité vers l'axe des x. Aux températures supérieures à 1325° cent., alors que la condensation moléculaire croît très rapidement avec la température, la courbe des volumes specifiques tourne certainement sa concavité vers l'axe des abscisses.

L'*antimoine*, dont la molécule est monoatomique à toute température comprise entre ses points de fusion et d'ébullition (3) a, dans cet intervalle thermique, une courbe de variation des volumes spécifiques qui tourne sa convexité vers l'axe des x.

La courbe des volumes spécifiques du *plomb* tourne sa convexité vers l'axe des x dans des limites de température où nous l'avons déterminée, c'est-à-dire entre 327 et 969° cent. Nous devons rectifier ici, au moins partiellement, les conclusions de l'étude que nous avons consacrée aux variations thermiques du poids moleculaire de ce métal (4). Sur la foi des résultats obtenus par Ruff et Bergdahl d'une part, et par Egerton de l'autre, dans la détermination des tensions de vapeur, nous en avions conclu, par l'utilisation de la formule de Clapeyron et de la règle de Trouton-de Forcrand, que la molécule de plomb était condensée à sa temperature d'ébullition : le poids moléculaire trouvé était 273,8, nombre bien différent du poids atomique : 207,2. En une étude très serrée des tensions de vapeur entre 920° et 1340° centigrades, Ingold (5) a représenté ses 58 déterminations par la formule :

$$\text{Log}\, p = 4{,}818 - \frac{11160}{T} + 1{,}750\, \text{Log}\, T - 0{,}000982\, T$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 67.
(2) *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 414.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 463.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 696.
(5) *Trans. Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 2419.

L'équation de Clapeyron lui permet alors de calculer que : L = 47 cal. La molécule de plomb serait donc monoatomique à sa température d'ébullition. Si nos conclusions relatives à la condensation moléculaire de ce métal à son point de fusion subsistent intégralement, il apparaît que la molécule devient monoatomique à une température un peu supérieure à celle de fusion, température qu'il nous est même possible de préciser : nous avons en effet trouvé qu'aux températures respectives de 324 et de 357° centigrades, le poids moléculaire du plomb était égal à 281,3 et à 260°; la molécule serait donc monoatomique vers 440° et conserverait cette monoatomicité jusqu'à son point d'ébullition. Or, l'examen de la courbe thermique des volumes spécifiques semble montrer qu'elle présente, dans son allure générale, un coude bien net vers 450°, indice sans doute d'un point d'inflexion que le voisinage du point de fusion ne permet pas de mettre nettement en évidence.

Enfin, la molécule de *zinc* (4) éprouve une condensation d'abord faible au voisinage du point de fusion, mais qui s'accentue très nettement au fur et à mesure que la température s'élève : la courbe des volumes spécifiques, d'abord sensiblement rectiligne jusque dans les environs de 600°, devient ensuite curviligne et tourne sa concavité vers l'axe des x.

Dans tous les cas que nous venons d'examiner, on observe donc une corrélation entre les variations avec la température du poids moléculaire et du volume spécifique V des métaux à l'état liquide. Si la courbe thermique des volumes spécifiques tourne sa convexité vers l'axe des t, en d'autres termes, si la dérivée seconde $\frac{d^2V}{dt^2}$ est positive, la molécule est formée d'un seul atome. Si au contraire, la courbe des volumes spécifiques tourne sa concavité vers l'axe des abscisses, alors que $\frac{d^2V}{dt^2}$ est négative, la molécule est polyatomique.

Au cours de nos recherches physico-chimiques sur les métaux à l'état liquide, nous avons remarqué, M. P. Pascal et moi, que la variation du volume spécifique de l'*aluminium* est une fonction linéaire de la température, au moins entre 658 et 925° centigrades. La droite représentative n'est autre que la tangente au point d'inflexion, tangente qui se confond avec la courbe-lieu des volumes spécifiques dans la zone thermique observée. Dès lors, si la molécule métallique est monoatomique à son point de fusion, elle conservera sa monoatomicité dans les limites des températures étudiées : si, au contraire cette molécule y est polyatomique, elle restera constamment condensée dans la zone de l'observation. Ces déductions sont parfaitement conformes avec les faits connus de l'histoire du sodium et de celle du mercure.

D'après les recherches de Hackspill (1), le volume spécifique du *sodium* liquide est une fonction linéaire de la température, au

(1) *Ann. chim. phys.* [8], 1913, t. 28, p. 650.

moins entre 100 et 180°. Nous avons montré (1) la monoatomicité moléculaire de ce métal entre 63°,5 et 1063°.

Si, avec les déterminations numériques de la densité du *mercure* en fonction de la température effectuées par Regnault, Chappuis et Callendar, on construit la courbe thermique des rapports $V = \frac{V_t}{V_F}$ des volumes spécifiques V_t à la température t, au volume spécifique V_F du liquide au point de fusion, on observe que cette courbe est très sensiblement rectiligne entre — 20 et + 350°, nous pouvons donc présumer que si la molécule de mercure est condensée à une température déterminée comprise entre ces limites, elle sera constamment condensée entre les points de fusion et d'ébullition de ce métal : c'est en effet ce que nous avons constaté (2).

Dans tous les cas particuliers passés en revue, on observe donc une relation qualitative entre la condensation atomique des métaux et leur densité à l'état liquide : la coïncidence des points d'inflexion des courbes de dilatation avec la température du commencement de la polymérisation ne fait que renforcer cette remarque. Nous nous proposons de rechercher ultérieurement si elle s'applique à l'argent, au bismuth, au cadmium et au thallium, métaux pour lesquels nous ne possédons actuellement que des renseignements par trop incomplets sur la densité à l'état liquide et à différentes températures.

Faculté des Sciences de Lille.

N° 135. — La proposition d'établissement d'un second étalon thermochimique. (Réponse à M. W. Swietoslawski); par P. E. VERKADE et J. COOPS Jr.

(12.10.1925.)

Il y a quelques mois M. Swietoslawski fit, dans ce périodique (3), quelques remarques au sujet d'un de nos mémoires (4) dans lequel nous nous efforçâmes de prouver l'utilité de l'établissement d'une seconde substance-étalon dans le domaine de la thermochimie des combinaisons organiques et recommandâmes, comme telle, en nous basant sur les résultats d'une étude approfondie, l'*acide salicylique*. Il nous paraît apportun de répondre ici, brièvement, aux critiques dont ce mémoire fut l'objet.

Les remarques en question revêtent un caractère double. L'introduction à notre mémoire comportait, en premier lieu, quelques points, d'un intérêt essentiel pour notre but, empruntés à l'histoire des étalons thermochimiques jusques et y compris la 3e Conférence de l'*Union internationale de la Chimie pure et appliquée* tenue à Lyon en 1922; ensuite, nous y avions ajouté un commentaire suc-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 1607.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 1293.
(3) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, t. 37, p. 84.
(4) *Rec. trav. chim.*, 1924, t. 43, p. 561.

·int de la situation créée, au point de vue des étalons thermochimiques, par les conclusions de cette conférence. M. Swietoslawski a cru nécessaire de compléter cette introduction et d'en corriger même quelques passages.

Nous sommes loin d'être absolument d'accord avec ces ajoutes et ces corrections, étant encore toujours d'avis que nous avons esquissé exactement, c'est-à-dire aussi objectivement que possible, dans le mémoire en question et ailleurs, le développement du problème des étalons thermochimiques ainsi que le rôle joué, dans ce processus, par chaque savant, y compris M. Swietoslawski. Nous nous permettons de renvoyer ceux que la chose intéresse plus spécialement au numéro V de nos « Recherches calorimétriques » (1). La controverse soulevée par M. Swietoslawski est cependant d'un intérêt pratique par trop minime pour que nous nous engagions, à ce propos, dans une discussion avec lui.

Examinons maintenant les remarques réellement importantes formulées par M. Swietoslawski.

Lors de la conférence de Lyon, dont il fut question plus haut, la « Commission pour l'établissement d'un étalon thermochimique », instituée par l'Union internationale, adopta, à l'unanimité, l'acide benzoïque comme *seul et unique* étalon thermochimique. Il convient toutefois de ne pas déduire de ce vote unanime — chose que M. Swietoslawski croit cependant pouvoir faire, — que tous les membres de la Commission présents considérèrent la solution (provisoire) du problème des étalons thermochimiques ainsi obtenue comme idéale. Schläpfer (2) entre autres a dit très nettement que, selon son opinion, l'on devrait pouvoir disposer de plus d'un étalon thermochimique. Le thermochimiste allemand Roth (3) partage d'ailleurs cette manière de voir. Cependant, il est évident qu'à Lyon, aucune autre décision n'eût été possible, étant donné qu'à ce moment, l'on ne connaissait point de seconde substance réunissant, à un même degré que l'acide benzoïque, les qualités indispensables à tout bon étalon thermochimique et dont le rapport entre la chaleur de combustion et celle de l'acide benzoïque fut établi avec une précision suffisante. Il eût été futile d'engager à cette Conférence, à ce propos, une discussion avant que de nouvelles recherches n'aient été faites.

En même temps, la « Commission pour l'établissement d'un étalon thermochimique » prescrivit qu'il convenait de faire usage, pour le calibrage d'un système calorimétrique, de l'acide benzoïque spécialement préparé à cette fin et jeté sur le marché par le Bureau of Standards de Washington. Vu sous un certain angle cette mesure mérite d'être qualifiée de sage attendu qu'elle procure la plus grande garantie possible en ce qui concerne la pureté de la préparation. D'autre part cependant — ainsi que nous eûmes l'occasion de le démontrer (4) — il résulte de cette restriction *que*

(1) VERKADE, *Chemisch Weekblad*, 1924, t. **21**, p. 13. (Ici bibliographie.)
(2) *Helv. chim. Acta*, 1923, t. 6, p. 729.
(3) Comp. par ex. *die Naturwissenschaften*, 1924, t. **12**, p. 652.
(4) *Loc. cit.*

le calibrage effectué au moyen de cet acide benzoïque est toujours quelque peu incertain. Des imperfections accidentelles dues à l'introduction d'impuretés dans la substance-étalon, soit lors de l'emballage ou dans le cours du temps par suite de l'ouverture et de la fermeture fréquente des flacons contenant l'acide benzoïque, ou attribuable à toute autre cause, ne se manifesteront que difficilement ou même nullement. Cette incertitude peut être écartée des deux manières suivantes :

1° En faisant usage, de concert, de deux ou de plusieurs préparations spéciales d'acide benzoïque de provenance différente (Kahlbaum, Poulenc, etc.);

2° *En adoptant, par convention internationale, à côté de l'acide benzoïque, un second étalon thermochimique* ou, éventuellement, même d'autres étalons encore.

Jamais nous n'avons avancé, ainsi que M. Swietoslawski nous le fit dire, que cette dernière méthode serait « uniquement sûre », mais nous avons stipulé, en réalité, qu'elle est, selon notre avis, la plus élégante et la plus conforme à l'usage pratique (par ex. dans l'analyse titrimétrique, savoir l'étalonnage de solutions au titre). Cette seconde substance-étalon — il est presque inutile de le rappeler — devrait se prêter, aussi bien que l'acide benzoïque, au but poursuivi, en même temps que le rapport entre la chaleur de combustion de cette substance et celle de l'acide benzoïque devrait être connu avec une précision aussi grande que possible. En d'autres termes : *la capacité calorifique d'un système calorimétrique devrait pouvoir être établie, avec une précision égale, par la combustion de l'acide benzoïque et de la seconde substance-étalon.* Nous avons trouvé, dans l'acide salicylique, une substance répondant à ces conditions et c'est pour cette raison que nous avons proposé d'adopter cet acide comme second étalon thermochimique.

M. Swietoslawski, après avoir tâché de démontrer que « l'établissement d'un étalon thermochimique unique était tout-à-fait suffisant et conforme au but auquel il devait servir », a néanmoins cru pouvoir modifier notre proposition de la façon suivante (1) :

« Il est à recommander aux auteurs qui déterminent la constante de leurs appareils calorimétriques en faisant la combustion de l'acide benzoïque, pris comme étalon thermochimique, qu'ils s'efforcent d'éviter les erreurs accidentelles causées par la présence d'humidité ou des impuretés occasionnées par un mauvais emballage de l'échantillon. Le contrôle peut être exécuté en faisant la combustion d'une autre substance individuelle, dont la chaleur de combustion est exactement connue. Pour le moment l'acide salicylique, le sucre de canne et la naphtaline sont des substances qui répondent aux conditions exigées. »

On trouve d'autres passages d'une tendance identique dans le mémoire de M. Swietoslawski (2); il serait cependant oiseux de les citer ici tous.

Il appert donc nettement que M. Swietoslawski se range, en

(1) *Loc. cit.*, p. 89, conclusion 3.
(2) *Loc. cit.*, p. 86, 87, 88.

réalité, de notre côté lorsque nous avançons que les conclusions de Lyon n'ont nullement apporté la solution complète et définitive du problème de l'étalon thermochimique. Cela résulte d'ailleurs très clairement du passage suivant :

« ..... la question serait résolue..... si on pouvait éviter le risque que l'échantillon de l'acide benzoïque ne devienne impur ou humide, grâce au mauvais emballage ou à quelque autre cause accidentelle, ce qui occasionne des erreurs du calibrage de l'appareil calorimétrique. »

Donc, M. Swietoslawski recommande de *contrôler* la pureté de l'acide benzoïque servant comme étalon thermochimique, en brûlant, dans le système calorimétrique calibré au moyen de cet acide, d'autres substances dont la chaleur de combustion est connue avec précision. Remarquons en passant que, dans la citation faite ci-dessus, il n'est question que de la combustion d'une seule substance, mais il résulte avec sûreté de plusieurs passages du mémoire de cet auteur, par ex. d'un autre passage que nous citerons plus loin, qu'il s'agit là d'une erreur de rédaction. Selon M. Swietoslawski, le sucre de canne, le naphtalène et l'acide salicylique se prêteraient à un tel but. Ainsi ces trois substances sont-elles placées au-dessus de l'acide benzoïque, c'est-à-dire au-dessus de la substance-étalon thermochimique; *elles constituent, pour ainsi dire, des substances-étalon d'un ordre supérieur! Point ne sera besoin de prouver autrement que cette proposition est en contradiction flagrante avec la chaleureuse démonstration de M. Swietoslawski concernant la nécessité de n'adopter dans la thermochimie des combinaisons organiques, qu'une seule substance-étalon thermochimique.* De plus : elle prouve que l'idée fixe suivant laquelle « la concordance des données dans la thermochimie ne peut être atteinte qu'en choisissant une seule substance comme étalon thermochimique (1) » n'est pas réalisable.

En outre, dans le cas où un tel contrôle de la pureté de l'acide benzoïque serait réellement désiré, le *naphtalène* et le *sucre de canne* figureraient parmi les toutes dernières substances pouvant entrer en ligne de compte. Il est de notoriété publique que, lors des recherches récentes faites dans le but de choisir éventuellement des substances-étalon thermochimiques, la naphtalène et le sucre de canne furent, pour des raisons différentes, jugés impropres à servir comme tels (2). Il est curieux de constater que M. Swietoslawski lui-même s'est exprimé antérieurement dans ce sens (3). Mais comment *alors de telles substances pourraient-elles être employées au contrôle de la pureté d'une substance-étalon thermochimique excellente, l'acide benzoïque ?*

Des trois substances citées par M. Swietoslawski il ne subsiste

(1) Swietoslawski, *loc. cit.*, p. 85.
(2) Comp. e. a. Verkade, Coops et Hartman, *Rec. trav. chim.*, 1922, t. **41**, p. 243. — Verkade et Coops, *ibid.*, 1923, t. **42**, p. 207, où l'on trouvera aussi une bibliographie.
(3) Swietoslawski et Mlle Starczeswka, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1922, t. **31**, p. 662. — *Journ. Am. chem. Soc.*, 1917, t. **39**, p. 2597.

donc que l'*acide salicylique*, c'est-à-dire une substance qui, d'après nos propres expériences, peut être considérée, pour le but que nous poursuivons, comme étant l'équivalent de l'acide benzoïque. En pratique le point de vue de M. Swietoslawski ne s'écarte plus. ici, du nôtre : *pour le calibrage d'un système calorimétrique il convient de brûler, dans ce système, de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique.* Etant donné que la capacité calorifique d'un système calorimétrique peut être, suivant nos propres expériences — amplement documentées dans une étude antérieure — établie avec une précision quasi égale, *il est entièrement permis de parler de l'acide salicylique comme de la seconde substance-étalon thermochimique.* Nous fîmes d'ailleurs une concession appréciable aux partisans du maintien d'une seule substance-étalon en qualifiant l'acide salicylique de substance-étalon thermochimique *secondaire.* Suivant M. Swietoslawski cela ne serait cependant nullement acceptable. Il écrit notamment :

« Mais si on pouvait être d'accord avec M. Verkade, qu'au lieu de se servir de plusieurs substances pour examiner la pureté de l'acide benzoïque on en choisisse une seule....., il n'en résulte point qu'il soit nécessaire et même possible d'accepter la proposition de nommer (cette) substance étalon thermochimique secondaire. »

Force nous est de déclarer que la suite de ces idées nous échappe.

Résumé.

1° Les critiques dirigées par M. Swietoslawski contre notre proposition d'adopter l'acide salicylique comme substance-étalon secondaire à l'usage de la thermochimie des combinaisons organiques ont été soumises à une analyse.

2° Il fut prouvé que les arguments de M. Swietoslawski, quoique étant destinés à nous combattre, confirment en réalité l'exactitude du point de vue défendu par nous.

3° La proposition de M. Swietoslawski tendant à contrôler la pureté de l'acide benzoïque servant comme étalon par la combustion d'autres substances d'une chaleur de combustion connue (entre autres l'acide salicylique) est diamétralement en contradiction avec l'opinion toujours défendue par cet auteur, d'une manière véhémente, et suivant laquelle il conviendrait de ne tolérer qu'une seule substance-étalon thermochimique.

Laboratoire de l'Ecole Supérieure de Commerce Néerlandaise (Nederlandsche Handels-Hoogeschool). Rotterdam.

N° 136. — Sur la réaction du gaz ammoniac envers les chlorures de phosphore; par H. PERPÉROT.

7.11.1925.

Lorsque l'on fait agir du gaz ammoniac sec sur un chlorure d'acide, il y a substitution du groupement aminé NH^2 au chlore et formation de chlorhydrate d'ammoniaque.

Les chlorures de phosphore, en tant que chlorures d'acides, devraient obéir à cette règle générale suivant la réaction :

(I) $$PCl^n + 2nNH^3 = P(NH^2)^n + nNH^4Cl$$

En fait, on sait que l'action de l'ammoniac sur les chlorures de phosphore aboutit à des composés azotés plus complexes, mais je me propose de montrer que les premiers produits de cette réaction sont réellement des amines, qui jusqu'à présent n'avaient pas été très nettement mises en évidence.

I. *Action de* NH^3 sur PCl^5.

Il n'est pas avantageux de faire passer le gaz ammoniac sur le PCl^5 solide comme l'ont fait Wöhler, Liebig (1) et Ch. Gerhardt (2), parce que le grand échauffement, qui accompagne la réaction, a pour effet de décomposer les produits primaires et de les transformer en un mélange mal défini de composés chlorazotés du phosphore.

C'est pourquoi Besson (3), avait déjà proposé de dissoudre le PCl^5 dans le CCl^4 et de diriger dans le liquide un courant de gaz ammoniac. On obtient dans ces conditions un composé blanc, peu dense que nous avons analysé par la méthode suivante :

Pour le phosphore on attaque la matière dans un creuset d'argent par de la potasse en plaques, on reprend le produit fondu par de l'eau, on acidifie par de l'acide chlorhydrique et l'on maintient au B.-M. pendant une heure environ, afin que le phosphore soit complètement transformé en acide orthophosphorique, on ajoute alors du chlorhydrate d'ammoniac et de la mixture magnésienne, on laisse déposer 12 heures, on filtre et l'on pèse le $P^2O^7Mg^2$ formé.

Pour le chlore, on traite le produit à analyser par une lessive de potasse, on évapore à sec au bain de sable, on chauffe le mélange jusqu'à fusion tranquille, on reprend par l'eau, l'acide azotique et on précipite le chlore à l'état de AgCl que l'on filtre et pèse sur creuset de Gooch.

Le carbone et l'hydrogène sont dosés par une combustion du produit dans l'oxygène en présence de CuO.

L'azote est dosé par la méthode de Dumas.

En appliquant ce mode d'analyse au produit de la préparation précédente, nous avons obtenu la composition centésimale suivante, que nous rapprochons des compositions calculées pour $PCl^5 8NH^3$ et $PCl^5 9NH^3$:

	Analyse	Calculé pour $PCl^5 8NH^3$	Calculé pour $PCl^5 9NH^3$
P	8.79	8.99	8.57
Cl	48.42	51.52	49.10
H	8.50	6.90	7.46
N	33.00	32.51	34.85
C	0.50	»	»
	99.21	99.92	99.98

(1) *Ann. d. Pharm.*, t. 11, p. 139.
(2) *Ann. Chim. et Phys.* 3, t. 18, p. 188.
(3) *C. R.*, 1890, t. 111, p. 972.

Ce corps retient un peu de tétrachlorure de carbone et si l'on défalque le C ainsi combiné, on trouve une formule en $PCl^{5,25}N^{8,32}H^{25}$, c'est-à-dire comprise entre $PCl^5 8NH^3$ et $PCl^5 9NH^3$, quoique ne satisfaisant bien ni à l'une ni à l'autre formule.

Il semble donc que ce corps soit assez sensible à la chaleur pour que l'échauffement local résultant de la combinaison de PCl^5 avec NH^3 l'ait déjà legèrement décomposé.

J'ai amélioré cette méthode en dissolvant les deux réactifs NH^3 et PCl^5 séparément dans le CCl^4 qui avait été distillé et séché sur du $CaCl^2$ fondu. La première solution étant d'ailleurs très diluée, puisque la solubilité de NH^3 à la température ordinaire n'atteint que 0gr,25 0/0.

En mélangeant les deux liqueurs, on obtient d'abord un louche, puis peu à peu le précipité se rassemble à la surface du tétrachlorure de carbone; on le filtre alors à l'abri de l'humidité, on le laisse égoutter et on le sépare des dernières traces de tétrachlorure de carbone en le mettant dans le vide sulfurique pendant environ 12 heures.

L'analyse de deux échantillons différents de cette matière nous a donné les résultats suivants :

	Échantillon A	Échantillon B	Calculé pour $PCl^5 10NH^3$
P	8.5	8.4	8.18
Cl................	47.2	48.3	46.89
H................	8.5	8.8	7.90
N	35.4	33.7	36.90
	99.6	99.2	99.87

Cette composition tout en se rapprochant beaucoup de la formule $PCl^5 10NH^3$ ne la satisfait pas encore complètement.

Essais de confirmation de la formule en $10\,NH^3$ par dosage volumétrique.

On prépare deux solutions titrées, l'une de NH^3 l'autre de PCl^5 dans le tétrachlorure de carbone. On prend de chacune des volumes convenablement calculés afin qu'il y ait un léger excès de NH^3 sur la formule $PCl^5 10NH^3$. Après mélange, on filtre le précipité obtenu à l'abri de l'humidité et l'on dose l'excès de NH^3 en reprenant les liquides chlorocarboniques par de l'eau et en les titrant à l'aide d'une solution N/10 de SO^4H^2 en présence d'hélianthine. Nous avons obtenus les résultats suivants :

1re *expérience.* — On a fait réagir 0gr,19448 d'ammoniac sur 0gr,228 de PCl^5. Il est resté non combiné dans la liqueur chlorocarbonique 0gr,01394 de NH^3.

0gr,18054 de NH^3 se sont donc combinés à 0gr,228 de PCl^5 soit en molécules-grammes 9mol,7 de NH^3 pour une molécule de PCl^5.

2e *expérience.* — On a fait réagir 0gr,1785 de NH^3 sur 0gr,208 de PCl^5. Il est resté non combiné dans la liqueur chlorocarbonique, 0gr,0202 de NH^3.

$0^{gr},1583$ de NH^3 se sont donc combinés à $0^{gr},208$ de PCl^5 ou en molécules-grammes, $9^{mol},31$ de NH^3 pour une molécule de PCl^5.

Il est donc vraisemblable que le produit primaire de l'action de PCl^5 sur NH^3 correspond bien à la formule $PCl^5 10NH^3$.

Quelques propriétés du corps $PlC^5.10NH^3$.

Ce composé se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans les solvants organiques, partiellement soluble dans l'eau avec décomposition rapide.

Si l'on chauffe ce produit dans un tube il se forme un sublimé

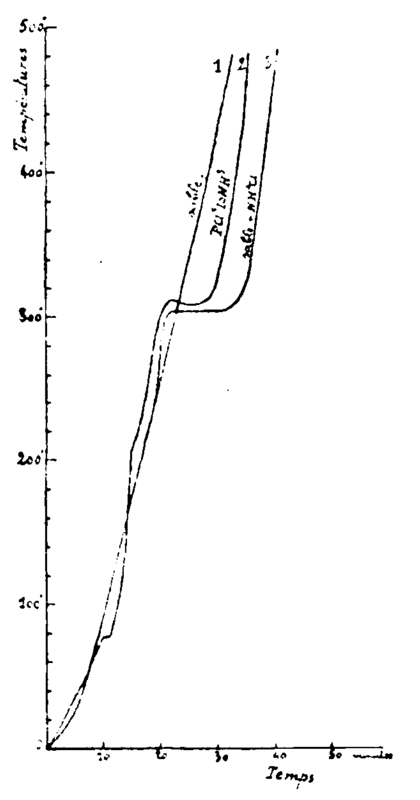


Fig. 1.

de NH^4Cl et il reste un résidu insoluble dans l'eau. l'alcool, l'éther, renfermant du phosphore, de l'azote et une trace de chlore.

Ces remarques m'ont alors conduit à tracer la courbe de décomposition du produit sous l'action de la chaleur. Dans un four chauffé électriquement on place un tube de verre contenant le composé à étudier. Au sein de la matière est plongée la soudure chaude d'un couple thermoélectrique, la résistance extérieure du four est réglée de telle sorte que la température de 600° soit atteinte en 50 minutes. Avec les observations de températures et de temps, j'ai tracé les courbes représentées par la *fig.* 1.

On a commencé par faire cette expérience avec du sable finement tamisé, lavé à l'eau, puis séché à feu nu. On obtient une courbe d'échauffement (n° 1) absolument continue.

Recommençant l'expérience avec le produit $PCl^5 10NH^3$ j'obtiens une courbe présentant un palier net aux environs de 310°. Le petit palier à 78° correspond au départ d'une trace de CCl^4 dans le produit.

Enfin, on a constitué un mélange de sable et de NH^4Cl dans les proportions suivantes :

Sable	55 0/0
NH^4Cl	45

et chauffant de la même manière on obtient un palier voisin de 310° température de sublimation de NH^4Cl.

Ce résultat nous porte donc à croire que le composé $PCl^5 10NH^3$, bien qu'il n'offre sous le microscope aucune apparence de cristallisation, doit être composé d'un mélange de $P(NH^2)^5$ et de NH^4Cl.

Action de l'ammoniac liquide sur $PCl^5 . 10NH^3$.

Dans le but de vérifier si ce produit était bien un mélange de la pentamine avec du NH^4Cl nous avons, par analogie avec une méthode appliquée par M. Joannis aux boramines (1), traité le produit $PCl^5 10NH^3$ de par l'ammoniac liquide.

A cet effet nous avons monté l'appareil suivant :

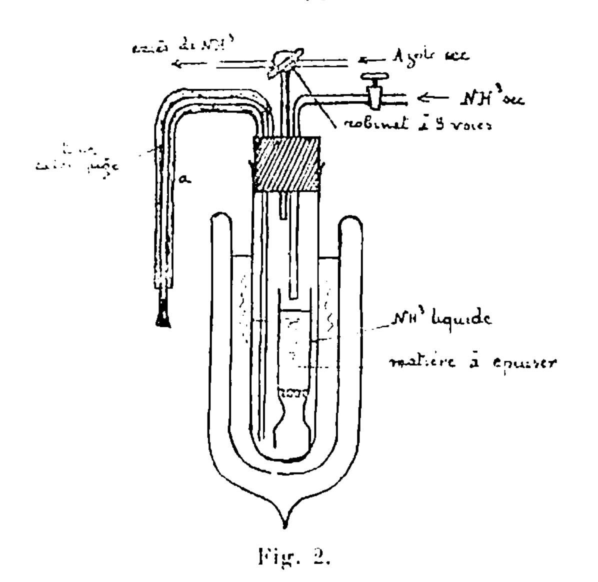


Fig. 2.

Un courant d'ammoniac séché par passage successif sur une colonne de chaux sodée, de chaux vive et de sodium, arrive dans un tube où il est refroidi à —50° par un mélange de neige carbo-

(1) *C. R.*, 1902, t. 135, p. 1106.

nique et d'acétone contenu dans un vase Dewar. On avait placé dans ce tube le produit $PCl^5 10NH^3$, que nous supposons être un mélange de $P(NH^2)^5$ et de NH^4Cl.

L'ammoniac liquide tenant en dissolution le NH^4Cl était évacué par le tube calorifugé *a* sous l'effet d'une pression d'azote pur et sec.

Les progrès de la purification ont été suivis en dosant le chlore restant dans la partie insoluble et en analysant d'autre part le résidu laissé par l'évaporation de NH^3.

Dans ces conditions 4gr,250 de $PCl^5 10NH^3$ à 47,2 0/0 de chlore, ont été épuisés par 120 cc. d'ammoniac liquide et ont laissé un résidu qui après séchage dans le vide sulfurique ne contenait plus que 19 0/0 de chlore.

La partie soluble dans NH^3 n'était constituée que par du NH^4Cl presque pur.

Il semble donc que le NH^4Cl ne soit qu'en partie à l'état libre, car la quantité d'ammoniac liquide employée est bien supérieure à celle qui était nécessaire : le chlorhydrate d'ammoniac étant soluble à raison de 6 0/0 dans NH^3 liquide.

II. *Action de* NH^3 sur PCl^3.

Profitant de l'expérience acquise avec le pentachlorure de phosphore j'ai appliqué au PCl^3 les méthodes précédentes.

On prépare deux solutions l'une de NH^3 l'autre de PCl^3 dans le tétrachlorure de carbone, on mélange les deux liqueurs et l'on obtient peu à peu un produit blanc qui se rassemble à la surface du tétrachlorure de carbone, on filtre à l'abri de l'humidité et l'on sépare les dernières traces de CCl^4 en exposant ce corps dans le vide sulfurique.

Comme le montrent les analyses qui suivent, cette chloramine est beaucoup moins stable que celle du PCl^5 et malgré de nombreuses précautions je ne l'ai jamais obtenue inaltérée.

L'analyse effectuée sur deux échantillons différents a donné les résultats suivants :

	Échantillon A	Échantillon B	Calculé pour $PCl^3 5NH^3$	Calculé pour $PCl^3 6NH^3$
P	11.5	11.9	13.93	12.9
Cl	46.0	46.0	47.86	44.4
H	8.8	8.7	6.70	7.7
N	28.8	30.0	31.40	35.0
	95.1	96.6	99.89	100.0

La concordance est moins bonne que pour l'amine du pentachlorure de phosphore, ce qui coïncide avec une moindre stabilité de ce corps qui m'a paru plus hydrolysable que l'amine du PCl^5

Essais de confirmation de la formule en $PCl^3 6 NH^3$ par dosage volumétrique.

On a préparé deux solutions titrées, une de NH^3, l'autre de PCl^3 dans le tétrachlorure de carbone. On prend de chacune des volumes

convenablement calculés afin qu'il y ait un excès de NH^3 sur la quantité théorique nécessaire à la réaction.

On titre à l'abri de l'humidité le corps obtenu, et l'on dose l'excès de NH^3 par la méthode précédemment décrite.

1re *expérience.* — On a fait réagir 1gr,0728 de NH^3 sur 1gr,347 de PCl^5. Il restait dans la liqueur chlorocarbonique 0gr,015 de NH^3 donc 1gr,0578 de NH^3 se sont combinés à 1gr,347 de PCl^5 soit en molécule-grammes 6mol,2 de NH^3 pour une de PCl^5.

2e *expérience.* — On a fait l'essai inverse, c'est-à-dire pratiqué en ajoutant non plus un excès de NH^3 mais un excès de PCl^5. Soit 0gr,3508 de PCl^5 pour 0gr,2324 de NH^3. On laisse reposer, on filtre et l'on traite la liqueur chlorocarbonique par l'eau à deux ou trois reprises. La partie aqueuse a été décantée, neutralisée par KOH, acidifiée par NO^3H et le Cl a été précipité à l'état de AgCl. Il restait 0gr,034 de PCl^5 non combiné.

0gr,3168 de PCl^5 se sont combinés à 0gr,2324 de NH^3 soit 5mol,9 de NH^3 pour une de PCl^5.

Courbe de décomposition.

On a disposé l'opération comme pour la décomposition de $PCl^5 10NH^3$ et comme l'indique la fig. 3 nous avons fait cette opération sur du sable seul, sur $PCl^5 6NH^3$ et $PCl^5 10NH^3$. Je n'ai pas obtenu cette fois un palier net vers 310°.

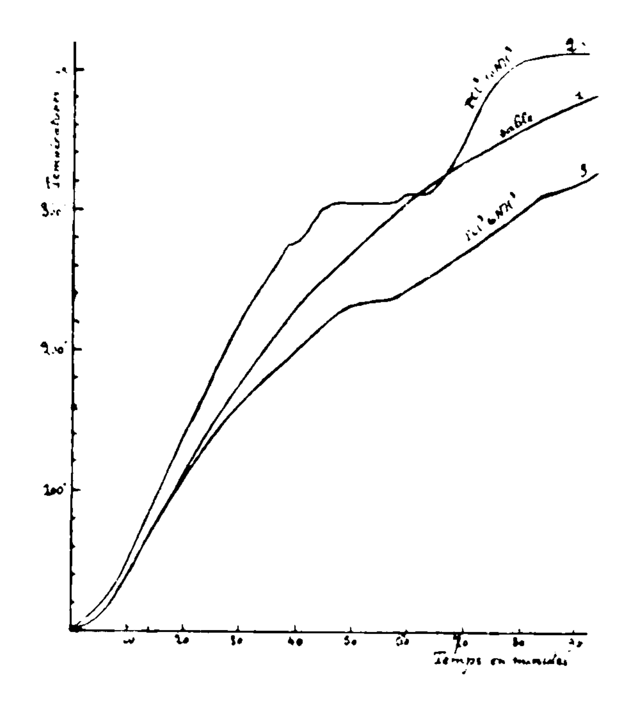


Fig. 3.

Action de NH^3 liquide sur ce dérivé.

En opérant dans un appareil analogue à celui qui nous avait servi pour le $PCl^5 10NH^3$, on obtient une masse gommeuse, difficile à manier, contenant encore 42,7 0/0 de Cl après épuisement par l'ammoniac liquide.

Il semble donc vraisemblable, que le corps obtenu par réaction de l'ammoniac sur le trichlorure de phosphore soit $PCl^3 6NH^3$, mais on ne peut conclure que le NH^4Cl soit à l'état libre.

III. *Action de* NH^3 sur $POCl^3$.

D'après les travaux de Hugo Schill et de Wurtz il paraît bien établi par analyse directe que l'oxychlorure de phosphore se transforme par l'ammoniac sec en triphosphamide. De mon côté, j'ai appliqué à l'oxychlorure les méthodes précédentes.

Expérience. — J'ai fait réagir toujours en solution dans le tétrachlorure de carbone, $0^{gr},77$ de $POCl^3$ avec $0^{gr},5632$ de NH^3.

J'ai obtenu un corps blanc. Après filtration à l'abri de l'humidité, j'ai trouvé qu'il restait $0^{gr},0161$ dans les liqueurs chlorocarbonique. Donc 0,5471 de NH^3 se sont combinés à $0^{gr},77$ de $POCl^3$ soit en molécules $6^{mol},3$ de NH^3 pour une de $POCl^3$.

Action de l'ammoniac liquide.

Dans des conditions semblables aux précédentes le composé $POCl^3 6NH^3$ a été traité par l'ammoniac liquide. Il est resté un résidu qui après séchage dans le vide sulfurique ne contenait plus que 9 0/0 de Cl au lieu de 39.4 teneur du produit primitif. Le corps soluble dans NH^3 liquide était uniquement du NH^4Cl.

Conclusions.

Des résultats qui précèdent nous croyons pouvoir conclure que l'ammoniac transforme les chlorures de phosphore en amines conformément à l'équation générale des chlorures d'acides :

$$PCl^n + 2nNH^3 \longrightarrow P(NH^2)^n + nNH^4Cl$$

Cependant en raison de la difficulté qu'on trouve à séparer totalement le chlorhydrate d'ammoniaque de l'amine, il se peut que l'amine ne soit pas entièrement libre et que le produit primaire de la réaction soit comme on le constate dans un grand nombre de réaction un composé d'addition $P(NH^2)^n nNH^4Cl$.

Ceci serait à rapprocher de ce que nous savons sur l'action du gaz ammoniac envers le chlorhydrate d'ammoniaque qui donne naissance aux deux composés $ClNH^4 3NH^3$ et $ClNH^4 6NH^3$, il se peut qu'il existe des composés d'addition analogues entre chlorhydrate d'ammoniac et amines.

Ce produit d'addition se décomposerait plus ou moins facilement ensuite pour donner un mélange de l'amine $P(NH^2)^n$ et de NH^4Cl et d'après nos essais d'épuisement par NH^3 liquide, il semblerait aussi que ce composé d'addition soit plus stable avec le phosphore trivalent dans le composé $PCl^3 6NH^3$ qu'avec le phosphore pentavalent dans les composés $PCl^5 10NH^3$ et $POCl^3 6NH^3$.

On s'expliquerait ainsi pourquoi nous n'avons pas obtenu une séparation complète du chlorhydrate d'ammoniaque par l'ammoniac liquide.

Au reste il est à noter que la courbe n° 2 de la fig. 1 présente vers 200° un point singulier qui correspond peut-être à un commencement de décomposition de ce produit d'addition.

En somme la réaction de NH^3 sur les amines se traduirait par les équations suivantes :

$$PCl^n + 2nNH^3 \rightarrow PCl^n + 2nNH^3 \rightarrow P(NH^2)^n + nNH^4Cl$$

(Laboratoire de Chimie Minérale de l'École de Physique et de Chimie industrielles de Paris.)

N° 137. — Décomposition des phosphates alcalino-terreux par les carbonates alcalins; par D. RAQUET.

(28.10.1925.)

A la suite de l'article récent (1) de M. A. Colani sur l'attaque de quelques phosphates, par le carbonate de sodium, il nous paraît utile de rappeler une partie du mémoire que nous avons présenté en novembre 1923 devant la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Lille pour l'obtention du grade de Pharmacien Supérieur.

Dans ce travail, afin de démontrer avec chiffres à l'appui que la méthode Caron et Raquet (2) d'analyse qualitative des phosphates et autres sels solubles en milieu acide méritait l'attention des chimistes, nous avons étudié particulièrement l'action des carbonates de sodium et de potassium sur les phosphates alcalino-terreux.

Après avoir constaté que les solutions diluées de carbonates décomposaient moins bien les phosphates que les liqueurs plus concentrées, nous avons fait agir des solutions saturées de CO^3Na^2 et très concentrées de CO^3K^2, avec ou sans alcali caustique, sur les différents phosphates alcalino-terreux, notamment sur ceux que l'on peut rencontrer en analyse qualitative lorsqu'après le traitement sulfurique on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque à une solution acide de phosphate alcalino-terreux.

Voici les résultats obtenus dans nos conditions d'expérience :

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1925, p. 937.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1918, p. 622.

Proportion 0/0 *de phosphate décomposé.*

Réactifs	Phosphate-ammoniaco-magnésien	Phosphate de calcium précipité	Phosphate de strontium précipité	Phosphate de baryum précipité
CO^3Na^2 en solution saturée.	40	30	90	95
CO^3Na^2 en solution saturée additionnée de NaOH.	94,5	25	85	90
CO^3K^2 en solution concentrée 1/1.	5	50	100	100
CO^3K^2 1/1 additionné de NaOH.	94,5	35	95	95

Ce tableau montre tout d'abord que la soude entrave un peu la décomposition des phosphates de baryum, de strontium et de calcium alors qu'elle est nécessaire pour la désagrégation du sel de magnésium. On voit, en outre, que la décomposition des phosphates alcalino-terreux par une solution très concentrée de carbonate alcalin additionnée de soude est suffisamment accusée pour pouvoir être employée en analyse qualitative, attendu que même le phosphate de calcium, le plus réfractaire à la désagrégation, est lui-même décomposé dans une notable proportion.

N° 138. — Action du chlorure d'aluminium anhydre sur le nonane et sur le cyclopentane; par Mlle MILDRED V. COX.

(29.10.1925.)

Dans une étude sur le « cracking » des hydrocarbures aliphatiques et cyclo-hexaniques par le chlorure d'aluminium, MM. V. Grignard et R. Stratford (1) ont établi, entre autres choses, ce fait très curieux que la réaction sur les hydrocarbures aliphatiques conduit toujours lorsque la chaîne est suffisamment longue, à la séparation de quatre atomes de carbone sous forme de *n*-butane, tandis que le reste de la molécule, à l'état non saturé, est plus ou moins complètement hydrogéné et polymérisé. Et même, lorsque la longueur de la chaîne le permet, il y a élimination de butane par les deux extrémités simultanément. Ainsi, ces savants ont montré que cette production de 2 molécules de butane, impossible évidemment, faute d'hydro-

(1) *C. R.*, 1924, t. 178, p. 2.149. Thèse Stratford, Lyon, 1924.) *Bull.*, 1924, p. 931.

gène, avec de l'octane, se produit à partir du décane normal et du disoamyle.

Un cas particulièrement intéressant, à cet égard, est celui du nonane qui n'a cependant pas été étudié par les précédents auteurs. On voit de suite qu'il y a, théoriquement, possibilité de séparation de 2 molécules de butane avec formation de carbone libre :

$$C^9H^{20} = 2C^4H^{10} + C$$

Mais si cette double coupure est facile quand elle laisse comme résidu un carbure diéthylénique, très polymérisable, il n'en est probablement plus de même quand le résidu ne peut être que du carbone. On peut penser que la coupure se fera alors par une seule extrémité, donnant ainsi du butane et du pentène, lequel subira à son tour l'action polymérisante du chlorure d'aluminium.

Sur le conseil de M. le Professeur Grignard, j'ai entrepris cette étude.

Pour obtenir le nonane normal, j'ai d'abord préparé le dibutylcarbinol par action du bromure de butyle-magnésium sur l'éther formique. J'ai ensuite déshydraté cet alcool sur l'alumine à 350-380°, puis hydrogéné le nonène par catalyse sur le nickel réduit, à 160°.

Le cracking du nonane a confirmé la seconde hypothèse, c'est-à-dire que la séparation de butane se fait sur une seule extrémité de la chaîne. Mais, de plus, le pentène restant paraît s'isomériser partiellement en se transformant probablement en cyclopentane.

Cette hypothèse m'a conduit à contrôler l'action du chlorure d'aluminium sur le cyclopentane. J'ai reconnu que ce cyclane était complètement indifférent à l'action du chlorure d'aluminium, ce qui est bien d'accord avec les constatations déjà faites par les précédents auteurs sur le cyclohexane.

Dibutylcarbinol. — Le dibutylcarbinol a été préparé par action d'une molécule de formiate d'éthyle sur 2 molécules de bromure de magnésium-butyle.

Le produit de la réaction est traité par l'acide acétique dilué et refroidi, puis extrait à l'éther. Par le traitement habituel, on isole un liquide bouillant assez nettement à 193°, sous 760 mm., et à 96-97° sous 24 mm.

Cependant l'analyse ne correspond pas à un produit défini. Les chiffres sont intermédiaires entre ceux du dibutylcarbinol et de son formiate :

Trouvé : C 0/0, 72,5; H 0/0, 13,2. — Calculé pour $(C^4H^9)^2CHOH$: C 0/0, 75,0; H 0/0, 13,9. — Calculé pour $(C^4H^9)^2CHO.COH$: C 0/0, 69,8. H 0/0, 11,6.

Nous sommes donc vraisemblablement en présence du mélange de ces deux corps, et ceci est tout-à-fait conforme aux observations de M. Grignard (1), qui a montré que le bromure de magnésium-isoamyle conduit, par la même réaction, uniquement au formiate de diisoamylcarbinol, tandis que le bromure de magnésium-isobutyle donne un mélange de diisobutylcarbinol et de son éther for-

(1) *Thèse*, Lyon, 1901. — *Ann. Ch. et Ph.*, 1901, t. **24**, p. 433.

mique. Plus récemment, cependant, Malengreau (1), par la réaction dont je me suis servie, a obtenu uniquement le formiate de dibutylcarbinol.

Notre produit réagit sur le sodium comme un alcool et s'échauffe légèrement en présence de potasse.

La détermination de son indice de saponification montre qu'il doit contenir 40,6 0/0 d'éther-sel et, par conséquent, 59,4 0/0 d'alcool libre. Un tel mélange aurait, en effet, la composition suivante :

C 0/0, 72,9 ; H 0/0, 13,0, qui s'accorde bien avec notre analyse.

Nous avons donc soumis notre produit brut à la saponification et en avons extrait sans difficulté le dibutylcarbinol, bouillant à 193-194°, à la pression ordinaire.

Nonène-4. — J'ai fait passer, peu à peu, 55 gr. de dibutylcarbinol sur de l'alumine chauffée à 350-380° dans un four électrique. La déshydratation est intégrale. L'hydrocarbure recueilli bout à 143-145°. Le rendement a été de 90,2 0/0.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 85,6 ; H 0/0, 14,5. — Calculé : C = 85,71 ; H = 14,29.

Ce corps ne peut être que le nonène-4. C'est un liquide incolore de *do* = 0,7394.

Nonane. — Pour la réduction catalytique du nonane, j'ai imprégné de la pierre-ponce, assez finement granulée, avec de l'oxyde de nickel précipité et bien lavé ; puis j'ai introduit la masse, grossièrement desséchée, dans un tube de verre et j'ai réduit par un courant d'hydrogène à la température d'à peu près 300°.

L'appareil étant préalablement disposé pour la catalyse, suivant les données classiques, j'ai laissé refroidir jusqu'à 160°, puis introduit le nonène goutte à goutte.

Lorsqu'une petite quantité eut passé, l'opération fut arrêtée et le nickel réchauffé, à 300°, dans un courant d'hydrogène pendant une heure, j'ai reconnu que, de cette manière, la réduction marche régulièrement et quantitativement.

Le nonane obtenu bouillait à 139°. Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Trouvé : C 0/0, 84,3 ; H 0/0, 15,6. — Calculé : C 0/0, 84,4 ; H 0/0, 15,6.

Action du chlorure d'aluminium sur le nonane. — 13gr,8 de nonane (1/10 mol.) ont été chauffés avec 4 gr. (30 0/0) de chlorure d'aluminium pulvérisé pendant 8 heures, à 110-120° dans un petit ballon relié à un double flacon servant de gazomètre à eau. Avant tout chauffage, l'appareil a été balayé avec du gaz carbonique et, après le dégagement gazeux qui dure 6 heures, on répète la même opération pour faire passer tout le gaz produit dans le gazomètre. Après lavage à la soude, le gaz est transvasé et mesuré. On trouve ainsi qu'il s'est dégagé 1135 cc. de gaz évalué sec à 0°, sous 760 mm.

Ce gaz soumis à la combustion eudiométrique a donné :

Contraction H^2O. Trouvé : 3,6. — Calculé pour C^4H^{10} : 3,5. — Coutration CO^2. Trouvé : 4,05. — Calculé pour C^4H^{10} : 4,00.

(1) *Bull. Ac. roy. Belg.*, 1906, p. 802. — *Chem. Abstr.*, 1907, p. 1970.

On constate, de plus, que ce gaz se liquéfie dans un mélange réfrigérant et que son point d'ébullition est situé entre 1° et 2°. Nous sommes donc bien en présence du butane, comme dans les expériences de MM. Grignard et Stratford.

D'autre part, si l'on décompose dans l'eau glacée le résidu du ballon, puis, qu'après traitement habituel de purification et dessiccation, on le soumette à la distillation fractionnée, on sépare les portions suivantes :

1° Quelques gouttes d'un liquide ne fixant pas le brome et bouillant vers 50°, mais en trop petite quantité pour être analysé et soumis à une étude plus approfondie. Nous y reviendrons tout-à-l'heure.

2° 6gr,2 de nonane caractérisé par son point d'ébullition et son analyse.

3° Un résidu indistillable, non saturé, pesant 4 gr.

Si au poids de ce résidu, nous ajoutons le poids du butane obtenu (2gr,9) et le poids du nonane récupéré (6gr,2) nous obtenons 4 + 2,9 + 6,2 = 13,1 gr.

La différence avec le poids initial est de 0,7 gr. soit, à peu près, 5 0/0 qui représentent les quelques gouttes de la première portion du fractionnement et les pertes inévitables.

Le poids du nonane disparu s'élève à 55 0/0 du poids total mis en réaction, et le butane dégagé correspond à un dédoublement de 51 0/0 en supposant qu'il ne se produise qu'une molécule de gaz aux dépens d'une molécule de nonane, ces deux chiffres sont suffisamment concordants pour qu'il ne subsiste aucun doute sur le processus du cracking :

$$C^9H^{20} = C^4H^{10} + C^5H^{10}$$

Le radical non saturé C^5H^{10} pourrait se stabiliser en s'isomérisant en cyclopentane et c'est, sans doute là l'origine du produit volatil trouvé dans le résidu de l'opération. Mais la majeure partie du radical bivalent se polymérise sous l'influence du chlorure d'aluminium en donnant le résidu éthylénique indistillable.

Pour admettre la possibilité de la formation du cyclopentane dans cette réaction, il fallait, toutefois, s'assurer que ce cyclane était stable en présence du chlorure d'aluminium.

J'ai donc préparé le cyclopentane par la méthode classique : action du sodium pulvérisé dans le toluène, sur le dibromopentane-1-5. Je l'ai obtenu avec un faible rendement, mais bien pur, bouillant à 50° et donnant à l'analyse les chiffres suivants :

Trouvé : C 0/0, 85,6 ; H 0/0, 14,2. — Calculé : C 0/0, 85,7 ; H 0/0, 14,3.

Action du chlorure d'aluminium sur le cyclopentane. — 10 gr. de cyclopentane ont été chauffés, dans les mêmes conditions que précédemment, avec 3 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé, à la température d'ébullition (bain d'huile à 60°). Après 8 heures de traitement il ne s'est encore dégagé aucun gaz. Le chlorure d'aluminium a donné, avec l'hydrocarbure, une combinaison liquide de couleur sombre.

Après refroidissement, on décompose sur la glace pilée, on décante,

on lave à l'eau chlorhydrique, puis au bicarbonate de soude, on sèche et on rectifie. La presque totalité passe à 50° et l'analyse confirme qu'on est en présence de cyclopentane pur :

Trouvé : C 0/0, 85,8; H 0/0, 14,1. — Calculé : C 0/0, 85,7; H 0/0, 14,3.

A la vérité, la température à laquelle a été effectuée cette expérience (50°) est un peu plus basse que celle utilisée pour le nonane (110°). Etant donnée l'inertie complète observée, on peut toutefois admettre que le cyclopentane est encore stable à température notablement plus élevée et, par suite, qu'il a pu se former au cours de la destruction catalytique du nonane.

il faut noter d'ailleurs que M. Stratford, au cours de ses recherches sur le diisobutyle et le diisoamyle a rencontré également de très petites quantités d'hydrocarbures saturés à bas point d'ébullition, qui pourraient bien être également des cyclanes.

(Institut de Chimie de Lyon. Laboratoire de Chimie générale.)

N° 139. — Sur les alcoolates du magnésium et leurs applications à la synthèse d'alcools. IIe mémoire. Essais avec les alcools isobutylique et isoamylique; par M. A. TERENTIEFF.

(6.7.1925.)

J'ai montré dans mon précédent mémoire (1) qu'on obtient facilement les alcoolates du magnésium, en faisant passer les vapeurs d'alcools primaires sur du magnésium métallique chauffé à 250-300°. Si on fait passer sur ces alcoolates des vapeurs d'alcool (à 350-400°) on observe la formation d'un alcool condensé ayant la quantité d'atomes de carbone double, par rapport à l'alcool initial. Cette réaction est tout à fait analogue à celle qu'a réalisée M. Guerbet (2) en chauffant, en tubes scellés, des alcoolates avec des alcools.

Dans le présent mémoire, je décrirai les résultats que j'ai obtenus avec les alcools isobutylique et isoamylique.

Ce dernier alcool a déjà été étudié en détail par Guerbet (2) ainsi que par Nef (3); ces auteurs ont montré qu'il peut se condenser avec formation d'un alcool di-isoamylique.

En ce qui concerne l'alcool isobutylique, Guerbet a obtenu les produits de condensation avec des rendements si faibles, qu'il n'a pu mettre en évidence que la formation d'acide isobutyrique, accompagnée d'une très faible quantité d'un corps neutre, distillant vers 115-150°. Comme le dispositif expérimental dont je me suis servi permet de réaliser des rendements plus élevés, il m'a été possible d'étudier de plus près les produits de condensation de l'alcool isobutylique. Par contre, l'alcool isoamylique n'a été étudié que pour se rendre compte de l'aptitude réactionnelle de ce corps.

(1) TERENTIEFF, *Bull. Soc. Ch.* (4), t. 35, p. 1145.
(2) GUERBET, *Bull. Soc. Ch.*, t. 21, p. 487.
(3) *Lieb. Ann.*, t. 318, p. 137.

Partie Expérimentale.

Essais avec l'alcool isobutylique. — L'alcool, servant à la préparation de l'alcoolate de magnésium, doit être soigneusement déshydraté. Je l'ai desséché par ébullition à reflux et par distillation sur la chaux vive, suivie d'une distillation sur du calcium métallique.

En faisant passer les vapeurs de cet alcool sur du magnésium en poudre, chauffé à 280-300°, on obtient facilement l'isobutylate de magnésium, qui se présente sous forme d'une poudre blanche et infusible, contenant toujours une certaine quantité de magnesium non attaqué.

La condensation de l'alcool avec l'alcoolate a été effectuée en faisant circuler, pendant 3-5 heures, les vapeurs de l'alcool isobutylique sur l'alcoolate chauffé à 380-410°. Au cours de la réaction il y a dégagement de gaz qui brûle avec une flamme éclairante; ce gaz contient de l'hydrogène et de l'isobutylène. En faisant barboter le gaz dans du brome, on obtient en effet un dibromure qui distille à 149°, ce qui correspond au point d'ebullition du dibromo-isobutylène.

Si on élève la temperature du tube laboratoire au-dessus de 380°, on observe une chute notable du P. Eb. de l'alcool qui circule dans l'appareil, chute indiquée par le thermomètre placé en haut de la colonne, que les vapeurs traversent avant d'arriver dans le tube laboratoire contenant l'isobutylate de Mg.

Cette température, qui est de 108-109° au début, tombe ensuite rapidement à 96-97°.

Ce phenomène s'explique par la formation intermédiaire de l'aldéhyde isobutyrique, qu'on retrouve dans les têtes de distillation du produit obtenu.

Cet aldéhyde représente un produit intermédiaire, car au cours de la réaction il disparaît peu à peu et la temperature des vapeurs remonte progressivement vers 108-110°.

Le *produit solide*, qui reste dans le tube laboratoire, se présente sous forme d'une poudre blanche, formée surtout de $Mg(OH)^2$; il contient toujours une certaine quantité de $MgCO^3$, de Mg métallique, d'alcoolate non transformé, ainsi qu'une faible quantité de sels magnésiens d'acides supérieurs.

Le *produit liquide* représente 60-70 0/0 de l'alcool employé; environ 15 0/0 distillent au-dessus de 115°.

La rectification méthodique et l'étude des fractions obtenues, m'a permis d'identifier les corps suivants :

1° Les premières gouttes qui passent au-dessous de 100° contiennent de l'aldehyde iso-butyrique (Eb. 61°) reconnaissable à son odeur, ainsi qu'à la coloration qu'il donne avec le réactif de Schiff.

2° La présence de $MgCO^3$ parmi les produits solides, m'a fait envisager l'hypothèse de la formation de di-isopropylcétone donnée par décomposition de l'iso-butyrate de magnésium.

On arrive en effet à isoler une certaine quantité d'un liquide Eb. 124-126° d_4^{20} = 0,8087 et n_D^{20} = n 1,4007. R.M. = 34,26 (cal. 34,35). La di-isopropylcétone possède, d'après Poletaeff (1), les propriétés sui-

(1) Poletaeff, *J. Soc. Ch. Russe*, t. 20, p. 679.

vantes : $d_4^{20} = 0,8062$ et $n_D^{20} = 1,40082$. En agitant ce produit avec une solution de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, j'ai obtenu, à froid, des paillettes brillantes d'une semicarbazone P.F. 150-151°,5. Blaise (1) signale pour la semicarbazone de la di-isopropylcétone le P.F. 150-151°.

3) La fraction 147-150°, qui représente environ 10 0/0 de l'alcool employé, est formée surtout d'isobutyrate d'isobutyle (Éb. 149°) $d_4^{20} = 0,8475$. $n_D^{20} = 1,4010$.

Analyse. — Subst., 0gr,1473; CO^2, 0gr,3648; H^2O, 0gr,1538; Subst., 0gr,1706; CO^2, 0gr,4217; H^2O, 0gr,1788. — Trouvé : C 0/0, 67.54 et 67.41 ; H 0/0, 11.68 et 11.72. — Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: C 0/0, 66.67; H 0/0, 11.18.

Les différences entre les valeurs trouvées et calculées laissent supposer la présence d'un corps moins riche en oxygène.

Cette fraction a été soumise à la saponification par KOH alcoolique; l'alcool a été distillé, le résidu acidifié et entraîné à la vapeur. L'acide volatil a été neutralisé par $CaCO^3$ et précipité par $AgNO^3$. Le sel d'argent a donné à l'analyse les résultats suivants :

Analyse. — Subst., 0gr,1180; Ag; 0gr,652. — Trouvé : Ag 0/0, 55.26. — — Calculé pour $C^4H^7O^2Ag$: 0/0, 55.34.

Je n'ai pas réussi à obtenir cet éther-sel à un état plus pur, car il est difficile de le séparer entièrement de l'alcool $C^8H^{18}O$ qui se forme également dans la réaction et dont le P. Éb. est voisin de celui de l'éther-sel.

4) La fraction 155-170°, qui représente environ 5 0/0 de l'alcool employé, a donné après plusieurs rectifications, une fraction principale Éb. 164-167° ayant les constantes suivantes : $n_D^{20} = 1,4236$. $d_4^{20} = 0,8232$. R.M. — 40,32. Calc. pour $C^8H^{18}O$ — 40,67.

Analyse. — Subst., 0gr,1223; CO^2, 0gr,3313 ; H^2O 0/0, 0gr,1418; Subst., 0gr,1397; CO^2, 0gr,3767; H^2O, 0gr,1677. — Trouvé : C 0/0, 73.88 et 73.52 ; H 0/0, 13,54 et 13.43— Calculé pour $C^8H^{18}O$: C 0/0. 73.77 ; H 0/0, 13.62.

Le point d'ébullition de cet alcool, qui est relativement très bas, laisse supposer que ce corps possède une chaîne très ramifiée. En effet, les alcools octyliques analogues distillent beaucoup plus haut. C'est ainsi que l'alcool normal $CH^3.(CH^2)^6.CH^2.OH$ distille à 195° et l'alcool $CH^3.(CH^2)^3.CH(CH^3).CH^2.CH^2.OH$ à 180°.

Si nous admettons que la condensation de l'alcool isobutylique se fait d'une manière analogue à celle des autres alcools acycliques, c'est-à-dire sur le carbone α, l'alcool di-isobutylique obtenu doit posséder la constitution suivante :

$$(CH^3)^2CH-CH^2-C(CH^3)^2-CH^2.OH$$

Ce corps présente en effet une chaîne très ramifiée. Il y a tout lieu de croire que l'alcool que j'ai obtenu, possède cette constitution.

5) Fractions supérieures (170-205°). La rectification de ces fractions a permis d'isoler un corps Éb. 199-202° (sous 747 mm.), qui représente environ 5 0/0 de l'alcool employé et qui possède les pro-

(1) Blaise, *Bull. Soc. Ch.* (3), t. 31, p. 114.

priétés physiques suivantes : $n_D^{20} = 1,4208$ et $d_4^{20} = 0,8545$. R.M. 59,39. Calc. pour $C^{12}H^{24}O^2$ = 59,27.

Les constantes trouvées m'ont fait supposer que ce corps pourrait être l'isobutyrate d'octyle. En effet, si on calcule le P. Eb. de cet éther-sel d'après la règle de Berthelot-Beketoff (le P. Eb. de l'éther-sel est égal à la somme des P. Eb. de l'acide et de l'alcool moins 120°) nous obtenons 166° + 154 — 120 = 200°.

Pour établir la nature de ce produit, je l'ai saponifié par KOH méthylalcoolique. Après trois heures d'ébullition, la solution est saturée de CO^2, l'alcool méthylique est chassé par distillation. Le résidu d'eau et épuisé à l'éther. Le produit ainsi obtenu distille, après dessiccation sur K^2CO^3, à 164-169° c'est-à-dire à la même température que l'alcool octylique décrit ci-dessus.

La solution aqueuse, restée après élimination de cet alcool, est acidulée par H^2SO^4, l'acide volatil est entraîné à la vapeur et transformé en sel d'argent.

Analyse. — Subst., 0gr,1263 ; Ag, 0gr,0700. — Trouvé : Ag 0/0, = 55,42. Calculé pour $C^4H^7O^2Ag$: Ag 0/0, 55,34.

Nous sommes, par conséquent, en droit d'affirmer que le produit distillant à 199-202° est formé d'isobutyrate d'octyle.

$$(CH^3)^2CH\text{-}COO\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$$

Les fractions distillant au-dessus de 205° et dont la quantité est faible, n'ont pas été étudiées.

Nous voyons donc que la réaction entre l'alcool isobutylique et l'isobutylate de magnésium est assez complexe. Pour en donner une interprétation, on peut s'inspirer des considérations de Nef sur la condensation de l'isoamylate de sodium avec l'alcool isoamylique, ainsi que des résultats des recherches de Tichtchenko et Grigorieff (1) sur la condensation subie par l'aldéhyde isobutyrique sous l'action catalytique de l'isobutylate de magnésium à basse température.

En effet, comme je l'ai montré ci-dessus, l'aldéhyde isobutyrique se trouve dans les têtes de distillation du produit de condensation. C'est à la formation intermédiaire de cet aldéhyde qu'il faut attribuer la chute de température qu'on observe au début de la réaction, quand la température du tube laboratoire atteint 400°. Les gaz qui se dégagent à ce moment contiennent également des traces d'aldéhyde. L'aldéhyde formé entre peu à peu en réaction, ce qui se traduit par une augmentation de la température des vapeurs, qui monte progressivement vers 108-110°.

Comme il résulte des observations de Tichtchenko et Grigorieff, l'aldéhyde isobutylique se condense sur lui-même avec formation d'isobutyrate d'isobutyle :

$$2(CH^3)^2CH\text{-}CHO \longrightarrow (CH^3)^2CH\text{-}COO\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$$

D'autre part, l'aldéhyde isobutyrique entre en réaction avec l'isobutylate de magnésium pour donner un aldéhyde octylique.

$$[(CH^3)^2CH\text{-}CH^2O]^2Mg + 2(CH^3)^2CH\text{-}CHO$$
$$\longrightarrow 2(CH^3)^2CH\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CHO + Mg(OH)^2$$

(1) TICHTCHENKO et GRIGORIEFF, *J. Soc. Ch. Russe*, t. 38, p. 540.

Cet aldéhyde octylique se condense à son tour avec une molécule d'aldéhyde isobutyrique pour donner l'isobutyrate d'octyle :

$$(CH^3)^2CH\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CHO + (CH^3)^2CH\text{-}CHO$$
$$\rightarrow (CH^3)^2CH\text{-}COO\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$$

Cet éther-sel se décompose, par action de $Mg(OH)^2$, avec formation de l'alcool octylique correspondant et d'isobutyrate de magnésium :

$$2(CH^3)^2CH\text{-}COO\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2CH^2\text{-}CH(CH^3)^2 + Mg(OH)^2$$
$$\rightarrow 2(CH^3)^2CH\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2CH^2\text{-}OH + [(CH^3)^2CH\text{-}COO]^2Mg$$

Enfin, l'isobutyrate de Mg se décompose, en donnant du $MgCO^3$ et de la di-isopropylcétone :

$$[(CH^3)^2CH\text{-}COO]^2.Mg \rightarrow MgCO^3 + (CH^3)^2CH\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)^2$$

Essais avec l'alcool iso-amylique (en collaboration avec *A. Bolotine*). — Cette étude n'a été faite que pour nous assurer que l'alcool isoamylique réagit normalement avec le magnésium. L'essai a montré qu'il en est en effet ainsi.

La réaction a été effectuée dans les mêmes conditions que dans les cas précédents. La rectification du produit obtenu a permis d'isoler un alcool décylique, ayant les propriétés suivantes : Eb. 210-213° $n_D^{20} = 1,4380$. $d_4^{20} = 0,8322$. R.M. 49,87 (calc. pour $C^{10}H^{22}O = 49,87$), ce qui concorde avec les chiffres indiqués par Guerbet (1) pour l'alcool di-isoamylique.

Le produit solide, qui reste dans le tube laboratoire, est formé surtout de $Mg(OH)^2$; il contient en outre un peu d'alcoolate non transformé, de $MgCO^3$ et d'isovalérate de Mg. L'acide isovalérique a été mis en liberté en traitant ce résidu solide par H^2SO^4 dilué, et en épuisant à l'éther. Il distillait à 175-178°.

(Laboratoire de Chimie Organique et Analytique de l'Université de Moscou.)

N° 140. — Le mécanisme de la synthèse des acides α-aminés par la réaction de Strecker. Ier mémoire (2). Etude cinétique sur la disparition de l'acide cyanhydrique; par C. SANNIÉ.

(20.10.1925.)

En 1850, A. Strecker (1), par action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydate d'ammoniaque en présence d'acide chlorhydrique,

(1) Guerbet, *Bull. Soc. Ch.* (3), t. 21, p. 487.

(2) Je tiens à remercier ici M. le professeur agrégé Blanchetière, qui m'a indiqué ce sujet, et tout particulièrement M. le professeur Vivario, de Liége. Une partie de ce travail a été accompli dans son laboratoire, avec son concours, et je suis heureux de lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour l'aide expérimentale et les conseils éclairés qu'il m'a prodigués, lors de mon séjour à Liége dans son laboratoire de l'Institut de pharmacie.

découvrit l'alanine. « L'alanine, écrit-il, se forme par combinaison des mêmes équivalents d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique, avec introduction de deux équivalents d'eau », d'après la formule (en équivalents) :

$$C^{4}H^{4}O^{2} + C^{2}NH + 2HO = C^{6}H^{7}NO^{4}$$

l'ammoniaque de l'aldéhydate n'intervenant que pour fixer HCl.

Dans le même mémoire, il rattacha le nouveau corps au glycocolle et à la leucine, établissant ainsi nettement l'existence d'une série « d'amides acides » dont les homologues étaient inconnus à cette époque.

Mais à côté de l'alanine il se forme dans cette réaction d'autres corps. Strecker (2) dans un second mémoire, étudia l'un d'eux sous le nom d'hydrocyanaldine, pour lequel il admit les formules (équivalents) $C^{9}H^{6}N^{2}$ ou $C^{18}H^{12}N^{4}$, trois équivalents d'aldéhyde-ammoniaque se combinant avec trois équivalents d'acide cyanhydrique en perdant $2NH^{3}$:

$$3(C^{4}H^{4}O^{2}.NH^{3}) + 3C^{2}NH + 2HCl = C^{18}H^{12}N^{4} + 2NH^{4}Cl$$

On peut rapprocher l'hydrocyanaldine de Strecker des composés que Laurent (3) et Laurent et Gerhardt (4) avaient découverts antérieurement en traitant par l'ammoniaque l'essence d'amandes amères (aldéhyde benzoïque) non purifiée d'acide cyanhydrique, et qu'ils appelèrent benzhydramide, benzoylazotide, azobenzoyl.

Se basant sur les résultats fondamentaux obtenus par A. Strecker, de nombreux auteurs étudièrent ensuite l'action de l'acide cyanhydrique sur les combinaisons ammoniacales des aldéhydes. Parmi ceux-ci, H. Strecker (5) admet que la formation d'alanine, dans la réaction précédente, peut être exprimée par le système de formules suivant :

$$3CH^{3}\text{-}CHO.NH^{3} + 3HCN = 3H^{2}O + NH^{3} + C^{9}H^{15}N^{5} \quad \text{(base de Strecker)}$$

Cette base perd de l'ammoniaque en donnant l'hydrocyanaldine $C^{9}H^{12}N^{4}$, enfin l'hydrocyanaldine se dédouble en donnant l'alanine par perte d'ammoniaque et fixation d'eau :

$$C^{9}H^{12}N^{4} + 6H^{2}O = NH^{3} + 3C^{3}H^{7}O^{2}N$$

En 1873, Freeh (6) obtient dans la réaction de l'acide cyanhydrique naissant (KCN + HCl) sur l'aldéhydate d'ammoniaque un corps C[illegible]H[illegible]N[illegible] qui par hydrolyse donne la moitié de son aldéhyde sous forme d'alanine.

C'est E. Erlenmeyer, en collaboration d'abord avec Sigel (7), puis avec Passavant (8), qui essaya le premier d'élucider le mécanisme de cette réaction. Après avoir montré que l'hypothèse de H. Strecker était inadmissible, il conclut que, dans la réaction de l'aldéhydate d'ammoniaque sur l'acide cyanhydrique, après action de l'acide chlorhydrique, il se forme d'abord l'α-aminopropionitrile $CH^{3}.CH{<}^{NH^{2}}_{CN}$ huileux, puis que, ou bien deux molécules de cet

aminonitrile se soudent avec perte d'ammoniaque pour donner le corps d'Urech, dinitrile à fonction imine ou α-iminopropionitrile $\frac{CH^3}{CN}>CH.NH.CH<\frac{CH^3}{CN}$, ou bien, trois molécules perdent $2NH^3$, ou enfin une molécule d'aminonitrile réagit sur une molécule du dinitrile, ces deux dernières réactions conduisant à l'hydrocyanaldine.

Plus tard M. Delépine (1903) (9), étudiant l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydate d'ammoniaque cristallisé ou sur ce corps desséché : l'éthylidène imine $CH^3.CH.NH$, adopte la formule suivante :

$$4CH^3\text{-}CH\text{-}NH\text{-}H^2O + 3HCN =$$

$$NH^3\text{-}HCN + 2NH^2\text{-}CH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CH^3\end{matrix} + NH\left(CH\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown CN\end{matrix}\right)^2 + 4H^2O$$

la réaction est la même que l'on parte de l'aldéhydate d'ammoniaque ou de ce corps privé de son eau. Il se forme simultanément l'aminonitrile et l'iminonitrile, par une réaction « complexe d'emblée ».

Dans le but d'éviter les produits de condensation obtenus par Erlenmeyer et ses élèves, Tiemann (10) avait fait réagir les oxynitriles sur l'ammoniaque. Il obtint ainsi, après hydrolyse, non seulement les acides α-aminés dérivant des aldéhydes grasses, mais aussi ceux provenant des cétones et des aldéhydes aromatiques. On pouvait donc supposer, d'après ses résultats expérimentaux, que le premier stade dans la réaction de Strecker était la formation d'un oxynitrile, réagissant ensuite sur l'ammoniaque :

$$CH^3\text{-}CHO + HCN = CH^3\text{-}CHOH\text{-}CN$$

puis : $$CH^3.CHOH\text{-}CN + NH^3 = CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^2 \\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

Eschweiler (11) obtint ainsi le glycocolle avec un rendement presque quantitatif par réaction de l'ammoniaque sur le nitrile glycolique $CH^2OH\text{-}CN$, tandis que l'action de l'acide cyanhydrique sur l'hexaméthylène-amine lui donnait surtout des produits de condensation, amino et nitriloacétonitriles. Du reste, dès 1867, A. Gautier (12) écrivait : « La synthèse de l'alanine par l'aldéhydate d'ammoniaque et les acides cyanhydrique et chlorhydrique, et celle de l'acide lactique par ébullition d'une solution aqueuse de ces derniers acides en présence de l'aldéhyde ordinaire rendaient probable l'existence d'un corps intermédiaire résultant de la combinaison de l'aldéhyde avec l'acide cyanhydrique, qui serait la première phase des réactions précédentes. C'est ce corps (le nitrile lactique) qui fait le sujet de cette note ».

En même temps que Tiemann, Ljubawin (13) obtenait les acides α-aminés par réaction du cyanure d'ammonium sur les aldéhydes. Cette réaction fut étudiée ensuite par ses collaborateurs Gulewitsch (14), Wasmus (15), Javelow (16), etc. Le schéma que donnent

ces auteurs pour la réaction de Strecker est entièrement différent des précédents. D'après eux, l'acide cyanhydrique arrache de l'ammoniaque à l'aldéhydate d'ammoniaque pour donner de l'aldéhyde et du cyanure d'ammonium; celui-ci réagit ensuite sur l'aldéhyde, l'oxygène de ce corps oxydant deux atomes d'hydrogène du cyanure d'ammonium pour donner de l'eau, et le reste de cyanamide se fixant sur les deux valences libérées sur l'atome de carbone.

En 1906, Zelinsky et Stadnikow (17) utilisant le principe d'une réaction déjà employée antérieurement par Curtius et Jay (18), et Eschweiler (*loc. cit.*), et à la même époque par Gulewitsch et Wasmus (*loc. cit.*) et par Bucherer et Grolée (19), remplacèrent le cyanure d'ammonium par un mélange de cyanure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque, et obtinrent, en milieux aqueux, alcoolo-aqueux ou benzéniques, des rendements très satisfaisants en acides α-aminés. Leur méthode est basée sur la dissociation hydrolytique du cyanure de potassium en solution aqueuse :

(1) $$KCN + H_2O = HCN + KOH$$

La potasse ainsi formée réagit sur le chlorhydrate d'ammoniaque pour donner du chlorure de potassium et de l'ammoniaque :

(2) $$KOH + NH_4Cl = KCl + NH_4OH$$

L'acide cyanhydrique provenant de l'équation 1 se combine avec l'aldéhyde pour donner un oxynitrile :

(3) $$H\text{-}CN + CH_3\text{-}CHO = CH_3\text{-}CH\begin{cases}OH\\CN\end{cases}$$

Enfin l'ammoniaque réagit sur l'oxynitrile pour donner l'aminonitrile :

(4) $$CH_3\text{-}CH\begin{cases}OH\\CN\end{cases} + NH_3 = CH_3\text{-}CH\begin{cases}NH_2\\CN\end{cases} + H_2O$$

La série des équations à partir de l'aldéhydate d'ammoniaque est identique :

(1) $$CH_3\text{-}CHO\text{-}NH_3 + HCN = CH_3\text{-}CHO + NH_4CN$$

Le cyanure d'ammonium s'hydrolyse comme le cyanure de potassium :

(2) $$NH_4CN + H_2O = NH_4OH + HCN$$

Les équations 3, 4 et 5 sont identiques. Si l'on opère en milieu rigoureusement anhydre, l'hydrolyse ne se produit plus, et l'on n'obtient que des traces d'acides aminés.

L'oxynitrile réagit non seulement sur l'ammoniaque, mais aussi sur l'aminonitrile pour donner l'iminonitrile correspondant. Stadnikow (20) pense prouver cette dernière hypothèse en synthétisant des aminoacides par action d'un mélange d'aldéhyde et de cyanure

de potassium sur les aminonitriles. On peut donc écrire pour une deuxième phase de la réaction :

$$(5)\quad CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix} + CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown CN\end{matrix} = \begin{matrix}CN\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}CH\text{-}NH\text{-}CH\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown CH^3\end{matrix} + H^2O$$

Enfin en 1914, Snyessarew (21) admet, d'après les résultats de Tiemann et de ses successeurs, que l'oxynitrile se forme bien, mais il pense que la formation de l'iminonitrile provient, non d'une réaction sur l'oxynitrile, ainsi que le soutient Stadnikow, mais d'une décomposition de l'aminonitrile, ainsi que le pensait Erlenmeyer. Il a constaté en effet une aptitude très prononcée des aminonitriles à se décomposer spontanément avec perte d'ammoniaque, particulièrement de ceux qui proviennent des aldéhydes aliphatiques. C'est précisément dans ces cas qne les rendements en acides aminés sont les plus mauvais.

On voit donc combien d'opinions contraires se sont heurtées au sujet de cette réaction, et, selon les conclusions de Snyenarew lui-même, combien elle « est plus compliquée que les auteurs précédents ne l'imaginaient, car on doit accepter, pour la formation secondaire de l'iminonitrile, deux voies parallèles conduisant aux mêmes produits. » Déjà Erleumeyer, puis M. Delépine avaient insisté sur cette complexité : « les combinaisons cyanhydriques des imines aldéhydiques sont d'une plasticité extrême » (Delépine, *loc. cit.*, p. 1189).

A cause de ces résultats discordants, il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude cinétique de cette réaction et de rechercher si l'on pouvait la décomposer en réactions élémentaires simples obéissant aux équations de la loi d'action de masse. D'après l'équation globale :

$$CH^3\text{-}CHO + NH^3 + HCN = CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

il était naturel de songer à rechercher l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse en dosant la disparition de l'une des substances du membre de gauche. Ce premier mémoire est consacré à l'étude de la disparition de l'acide cyanhydrique.

Un travail analogue a été effectué par Bougault et Perrier (22 et 23), au sujet de la réaction de Kiliani. On sait que Schutzenberger puis Kiliani ont montré que l'acide cyanhydrique réagissait sur le glucose pour donner le sel ammoniacal d'un acide carboglucosique $CH^2OH.(CHOH)^4.CHOH.COONH^4$. D'après E. Fischer et les divers auteurs qui ont utilisé cette réaction, il se formerait comme produit intermédiaire un oxynitrile, la cyanhydrine du glucose $CH^2OH.(CHOH)^4.CH<\begin{matrix}OH\\ CN\end{matrix}$, qui s'hydraterait ultérieurement en donnant le sel ammoniacal de l'acide. Pour suivre la vitesse de la réaction, Perrier a utilisé la propriété que possèdent les nitriles de ne pas réagir avec l'azotate d'argent en milieu neutre ou ammo-

niacal. On peut donc doser l'ion CN, et en établir la disparition, ce qui permet de calculer la constante de vitesse. Appliquant la formule des réactions bimoléculaires irréversibles, il obtint pour une solution 0,1363*n* en acide cyanhydrique et glucose, à 0°, une constante de vitesse de 400 environ (Perrier, *loc. cit.*, p. 25). Dans des conditions convenables de durée et de concentration, la réaction est totale, et a été appliquée par cet auteur au dosage des sucres aldéhydiques. Il est fort probable que la réaction s'accomplit d'après le schéma suivant :

$$CH^2OH\text{-}(CHOH)^4\text{-}CHO + HCN = CH^2OH\text{-}(CHOH)^4\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

l'hydratation du nitrile ne pouvant être mis en évidence par le dosage de l'ion CN restant. Cette hypothèse est du reste fortifiée par les résultats obtenus dans le travail de Perrier, où l'auteur insiste sur la nécessité, pour que la réaction s'accomplisse, d'alcaliniser la solution soit par KOH ou CO^3Na^2, soit par NH^3 ainsi que le recommandent Kiliani, Fischer, etc., soit enfin en employant un cyanure alcalin dont l'hydrolyse est très avancée en solution aqueuse. En milieu acide, la réaction est complètement arrêtée; tandis qu'en milieu non alcalinisé elle s'accomplit très lentement, et surtout si l'on chauffe la solution, le verre cédant alors de l'alcali qui suffit à catalyser la réaction. Nous verrons dans un autre mémoire, en étudiant la réaction entre les α-oxynitriles et l'ammoniaque, comment les travaux de Gautier (24), de Colson (25), et surtout d'Ultée (26) mettent en évidence cette action catalytique des ions OH et confirment l'hypothèse de la formation intermédiaire d'un oxynitrile dans la réaction de Kiliani. On pourrait peut-être baser sur ces faits une méthode de dosage des ions OH.

Dans l'action de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque avec les aldéhydes, le nombre des corps intermédiaires que l'hypothèse permet de prévoir pour la disparition de l'acide cyanhydrique est assez restreint. Si l'on se rappelle que la réaction *la plus lente* règle la vitesse du système, on peut écrire :

$$(1)\qquad R\text{-}CHO + HCN + NH^3 = R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

Réaction trimoléculaire

$$(2)\qquad R\text{-}CHO + HCN = R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

Réaction bimoléculaire

$$(3)\qquad R\text{-}CHO + NH^3 \rightarrow R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown NH^2\end{matrix} + HCN = R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

Réactions bimoléculaires.

Enfin 2 et 3 peuvent être conditionnés par la formation interme-

diaire en solution aqueuse d'un hydrate d'aldéhyde qui serait la forme active :

$$(4) \qquad R\text{-}CHO + H^2O = R\text{-}CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Réaction monomoléculaire en présence d'un excès d'eau.

On voit donc que l'étude cinétique de la disparition de l'acide cyanhydrique dans la réaction de Strecker permettra d'éliminer certaines des hypothèses ci-dessus et de simplifier le problème.

Technique.

Dans cette recherche, nous avons, ainsi que Perrier l'a fait, employé pour le dosage de l'acide cyanhydrique la méthode de Liebig modifiée par Denigès (27). On ajouta dans tous les essais qui suivent 10 cc. d'ammoniaque seulement au moment du dosage. L'aldéhyde choisie fut l'aldéhyde acétique obtenue par dépolymérisation de la paraldéhyde pure du commerce (P. E. 124°), dépolymérisée avec quelques gouttes d'acide sulfurique, redistillée et séchée sur CaCl², en recueillant ce qui passe entre 20°,5 et 21°,5. De l'aldéhyde fraîche était préparée à chaque série d'opérations. La constance de température fut obtenue soit dans la glace fondante, soit par un thermostat à eau et régulateur de mercure, soit enfin dans toute une série d'expériences par un thermostat à eau à chauffage électrique, avec régulateur de toluène et mercure, et agitation, analogue à celui décrit par Marie et Marquis (28), et qui nous a permis d'obtenir plusieurs jours une température constante à ± 0°,05. Enfin certaines séries d'expériences furent conduites à la lumière, d'autres à l'obscurité. Les essais ont été faits le plus souvent en double, en présence d'un flacon témoin contenant tous les éléments sauf l'aldéhyde.

Voici le protocole d'une expérience exécutée à 0° (glace fondante) en solution *n*/10. Dans une fiole jaugée, on obtient par double décomposition entre le cyanure de potassium et l'acide chlorhydrique une solution refroidie d'acide cyanhydrique, telle qu'après avoir complété au trait de jauge, elle soit *n*/10 en HCN. On y ajoute la quantité correspondante de solution froide d'ammoniaque, suffisamment d'eau glacée, puis le poids équivalent d'aldéhyde refroidie à 0°. On complète rapidement au trait de jauge et on place au thermostat dans la glace fondante. Le temps zéro est compté à partir du moment où la fiole jaugée est pleine, quelques secondes seulement après avoir ajouté l'aldéhyde. On dose l'acide cyanhydrique disparu par l'azotate d'argent *n*/10, sur un volume convenable de solution.

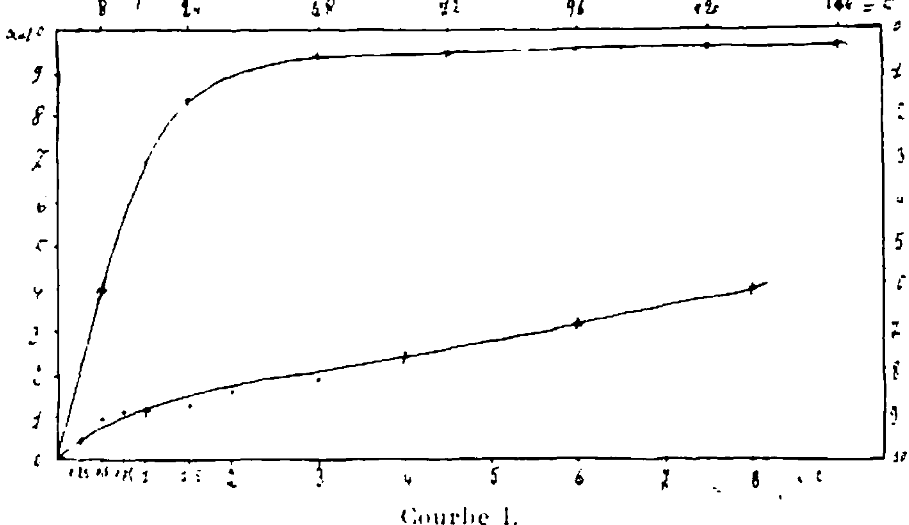
Résultats.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux et les courbes donnés ci-après, choisis parmi les plus caractéristiques. Les tableaux donnent la quantité d'acide cyanhydrique restant au temps correspondant, pour la concentration et la température indi-

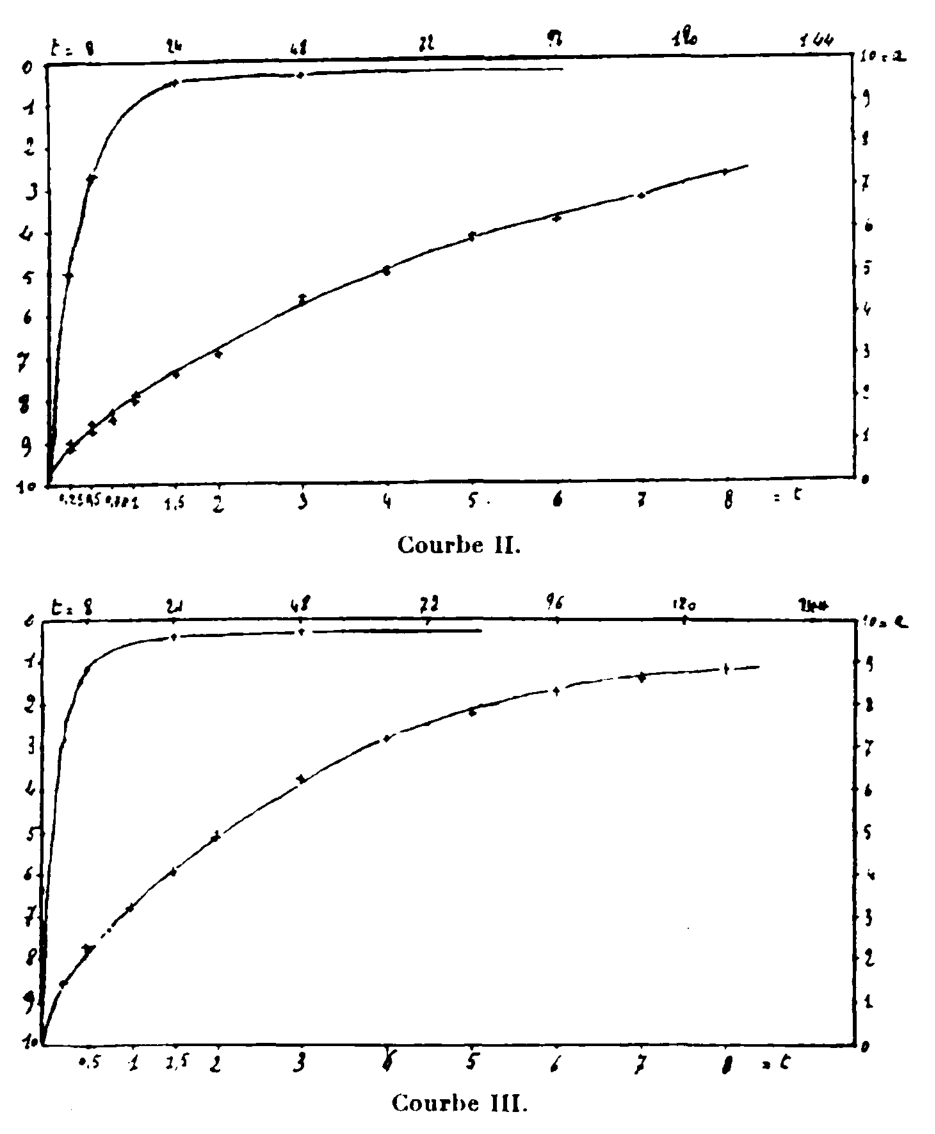
quée, les chiffres inscrits étant ceux résultant de la moyenne des déterminations expérimentales. Dans les graphiques, la courbe inférieure correspond aux huit premières heures de la réaction, la courbe supérieure à la réaction totale, suivie quelquefois pendant six

TABLEAU I.

Temps en heures Concentration = N/10	Quantités d'HCN non transformées			
	I à 0°	II à 13°,5	III à 18°,5	IV à 20°
0,25	9,60	9,05	8,60	7,80
0,50	9,00	8,60	7,75	7,60
0,75	8,80	8,35	7,40	6,80
1	8,80	8,00	6,80	6,40
1,5	9,00	7,40	5,90	5,50
2	8,40	7,00	5,10	4,70
3	8,20	5,55	3,70	3,30
4	7,60	4,95	2,80	2,50
5	»	4,15	2,20	1,80
6	6,80	3,75	1,70	1,50
7	»	3,20	1,40	1,00
8	6,00	2,70	1,15	0,60
24	1,60	0,50	0,40	»
48	0,60	0,30	0,30	»
72	0,60	»	»	»
96	0,50	»	»	»
120	0,40	»	»	»



Courbe I.



Courbe II.

Courbe III.

jours. Les temps sont portés en abscisses, ceux de la partie inférieure des graphiques correspondant aux courbes inférieures, ceux de la partie supérieure aux courbes supérieures. En ordonnées, nous avons inscrit d'un côté les quantités x d'acide cyanhydrique *transformées* au temps t, de l'autre les quantités de ce même acide *restant* au temps t, complémentaires des premières, et pour une concentration initiale a correspondant à $a-x$. Cette concentration initiale fut prise égale à 10 par définition. L'acide cyanhydrique diminue donc régulièrement entre 10 et 0.

Nous avons étudié successivement l'influence sur la vitesse de réaction : 1° de la température ; 2° de la concentration.

1° *Influence de la température*. — Dans un premier groupe de graphiques (tableau n° 1 et courbes I, II et III), la concentration

initiale fut choisie décinormale en aldéhyde, en ammoniaque et en acide cyanhydrique.

Elle est identique dans toutes les expériences du tableau n° 1, alors que la température varie entre 0° (glace fondante) et 20°. La colonne I du tableau n° 1, à laquelle correspond la courbe I, provient des résultats obtenus à 0°, à l'obscurité; la colonne II à laquelle correspond la courbe II fut obtenue à 13°,5, à la lumière; la colonne III, à laquelle correspond la courbe III, fut obtenue à 18°,5, à la lumière. Enfin la colonne IV fut obtenue à une température de 20°, à l'obscurité.

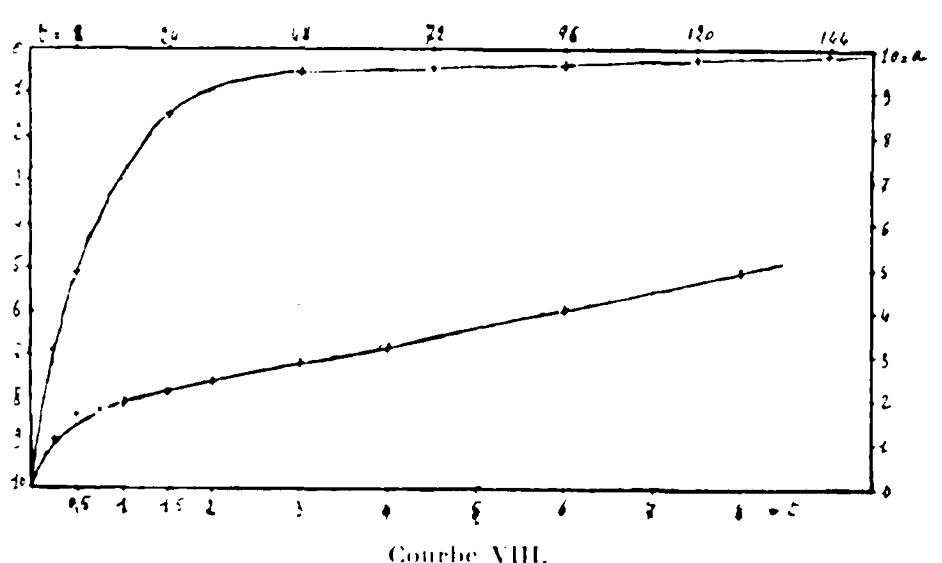
2° *Influence de la concentration.* — Dans le tableau n° 2 et les graphiques VI et VIII, la température est restée constante à 0°, mais les concentrations initiales en acide cyanhydrique, en ammoniaque et en aldéhyde acétique varient. Nous avons déjà tracé ci-dessus la courbe obtenue à 0° et avec une solution décinormale (tableau n° 1, colonne I et courbe I). Dans le tableau n° 2, les colonnes V et VI ont été obtenues avec des solutions de concentrations $n/5$, les colonnes VII et VIII avec des solutions $n/2$ toujours à 0°. Les chiffres de la colonne VI sont portés en graphique dans la courbe VI et ceux de la colonne VIII dans la courbe VIII.

Si l'on compare les tracés obtenus, il est facile de se rendre

TABLEAU II.

Temps en heures Température = 0°	Quantités d'acide cyanhydrique non transformées			
	V N/5	VI N/5	VII N/2	VIII N/2
	Lumière	Obscurité	Lumière	Obscurité
0,25	9,30	8,90	8,85	8,85
0,50	9,15	8,70	8,55	8,35
0,75	9,05	8,40	8,43	8,40
1	8,95	8,30	8,22	8,10
1,50	8,72	7,90	7,97	7,85
2	8,30	7,80	7,68	7,63
3	8,17	7,35	6,80	7,12
4	7,40	6,90	6,38	6,80
5	7,08	»	5,87	»
6	6,68	5,90	5,45	5,90
7	6,33	»	5,00	»
8	5,88	4,90	4,60	4,90
24	2,87	0,95	1,52	1,50
48	1,08	0,30	0,36	0,50
72	0,55	»	0,20	0,35
96	0,40	»	0,15	0,34
120	0,30	»	»	0,25

Courbe VI.



Courbe VIII.

compte que la concentration a peu d'influence sur la vitesse de réaction, tandis qu'une augmentation de température de dix degrés environ la double. C'était ce que l'on pouvait prévoir, et nous n'insisterons pas davantage actuellement sur ce point.

Nous sommes maintenant en possession de tous les éléments nécessaires pour établir l'équation de vitesse de la réaction. Il est d'abord indispensable de savoir à quel ordre elle appartient. Nous pourrions appliquer successivement les formules connues pour les réactions mono-, bi- et trimoléculaires, à des intervalles de temps connus, et en tirer la constante de vitesse. Ce procédé, long et laborieux, n'est pas le plus pratique.

Nous avons employé une méthode basée sur le principe qui sert

à déterminer la vie moyenne des transformations radioactives. On sait que l'on appelle vie moyenne d'un composé radioactif le temps nécessaire à la décomposition de la moitié du produit initial. Dans les réactions monomoléculaires, le temps de vie moyenne est indépendant de la concentration initiale. Au contraire, pour une réaction bimoléculaire, le temps nécessaire à la disparition de la moitié du corps est inversement proportionnel à cette concentration initiale, et dans une réaction trimoléculaire inversement proportionnel à sa racine carrée. D'une manière plus générale, dans une réaction d'ordre n, le temps de vie moyenne est proportionnel à $\frac{1}{a^{n-1}}$, si a est la concentration initiale du produit.

Il est d'ailleurs inutile de considérer le temps de vie moyenne, et l'on peut généraliser la loi de la façon suivante. Dans une réaction définie, considérons les intervalles de temps quelconques au bout desquels la même fraction ψ, du reste quelconque, de la substance initiale a été transformée. Si les concentrations initiales dans deux réactions à la même température sont a_1 et a_2, et si t_1 et t_2 sont les temps au bout desquels les quantités transformées sont ψa_1 et ψa_2, sachant que t est proportionnel à $\frac{1}{a^{n-1}}$, on peut écrire :

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{a_2^{\,n-1}}{a_1^{\,n-1}}$$

d'où l'on tire n, l'ordre de la réaction :

$$n = 1 + \frac{\log \frac{t_1}{t_2}}{\log \frac{a_2}{a_1}}$$

Appliquons cette relation aux courbes que nous avons obtenues, pour des fractions égales au quart, à la moitié et aux trois quarts des concentrations initiales. Nous obtenons, pour les courbes obtenues à 0°, le tableau n° 3, donnant en heures le temps de décomposition des diverses fractions.

TABLEAU III.

ψ = Fractions de a_1, a_2, a_3 décomposées	a_1 = N/10 = $0^{mol},1$ 0 00 Courbe I	a_2 = N/5 = $0^{mol},2$ 0 00 Courbe VI	a_3 = N/2 = $0^{mol},5$ 0 00 Courbe VIII
1/4 de la concentration initiale..	4,25	2,50	2,25
1/2 de la concentration initiale..	10	8	8
3/4 de la concentration initiale..	19	15	18

Voici les valeurs de n pour les rapports des courbes I/VI et I/VIII, pour $\frac{x}{a} = 1/4$, 1/2 et 3/4.

	$\frac{x}{a} = 1/4$	$\frac{x}{a} = 1/2$	$\frac{x}{a} = 3/4$
Rapport I/VI......	$n = 1,767$	$n = 1,322$	$n = 1,3385$
Rapport I/VIII.....	$n = 1,395$	$n = 1,322$	$n = 1,0336$

La réaction n'est donc pas régulière, et il est certain que l'application de l'une des formules servant au calcul de la constante de vitesse ne donnera aucun résultat. Il est intéressant de noter que l'ordre de la réaction, n, est toujours intermédiaire entre celui d'une réaction monomoléculaire ($n = 1$) et celui d'une réaction bimoléculaire ($n = 2$). De plus, il parait décroître à mesure que les produits se transforment, tout en restant toujours supérieur à 1. On pourrait penser à une perturbation dans une réaction bimoléculaire.

Pour essayer d'apporter un éclaircissement à cette question, il nous a paru utile d'examiner comment variait en fonction du temps la constante de vitesse K dans les diverses réactions étudiées, en calculant cette constante par les formules classiques des réactions monomoléculaires et bimoléculaires irréversibles. Nous avons groupé ces résultats en deux tableaux (n°s 4 et 5). En général, la

TABLEAU IV

donnant les valeurs de $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ (formules de réactions monomoléculaires) en fonction de t.

Temps en heures	Valeurs de K pour les courbes					
	I	II	III	IV (Tableau I)	VI	VIII
$t =$ 0,25	0,07092	»	»	»	»	»
0,5	0,0915	0,131	0,1411	0,2733	0,1210	0,1566
1	0,0555	0,1024	0,174	0,1938	0,0809	0,0969
1,5	0,0436	0,087	0,156	0,173	0,0682	0,0718
2	0,0378	0,084	0,1064	0,164	0,0582	0,0596
3	0,0281	0,081	0,1427	0,1605	»	»
4	0,0298	0,0774	0,1391	0,1508	0,0420	0,0435
6	0,0168	»	0,1272	0,1471	»	»
8	0,0262	0,071	0,1174	0,1531	0,0387	0,0366
24	0,0332	0,0547	0,0607	»	0,0435	0,0348
48	0,02545	»	»	»	0,0318	0,0271

TABLEAU V

donnant les valeurs de $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ (formules des réactions bimoléculaires) en fonction de t.

Temps en heures	Valeurs de K pour les courbes					
	I	II	III	IV (Tableau I)	VI	VIII
$t =$ 0,5	0,0222	0,0306	0,0353	0,0740	0,0299	0,0396
1	0,0136	0,0266	0,0492	0,0563	0,0205	0,0250
1,5	0,01083	0,0234	0,0483	0,0545	0,0177	0,0188
2	0,00985	0,0235	0,0490	0,0565	0,0154	0,0158
3	»	0,0236	0,0567	0,0677	»	»
4	0,00790	0,0260	0,0642	0,0750	0,01176	0,0123
6	»	»	0,0830	0,105	»	»
8	0,00834	0,0338	0,0930	0,196	0,0130	0,0120
24	0,0219	0,0791	0,415	»	0,0421	0,0236
48	0,0326	»	»	»	0,0674	0,0396

constante de vitesse K, calculée par la formule des réactions monomoléculaires : $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ (tableau 4) décroît d'une manière continue, la courbe représentant sa variation ayant la forme d'un hyperbole asymptote à l'axe des x.

Au contraire, les valeurs obtenues avec la formule des réactions bimoléculaires, et présentées dans le tableau 5, montrent que la « constante » commence d'abord par décroître en fonction de t, pour passer par un minimum, puis croît de nouveau à mesure que t augmente. Nous verrons dans un second mémoire l'explication de cette double variation.

Nous n'avons pu jusqu'ici obtenir aucun renseignement sur le mécanisme de la réaction; il convient donc d'essayer d'établir, pour l'ensemble des courbes étudiées, une équation générale dans laquelle le calcul des coefficients permettra de connaître les quantités transformées à l'instant t, à partir d'un certain nombre de points obtenus expérimentalement. Le problème est certainement possible à résoudre mathématiquement, mais il n'offre d'intérêt pratique que si l'équation obtenue est suffisamment simple pour se prêter aisément au calcul.

On pourrait songer à utiliser la variation continue des valeurs des constantes données par le tableau 4, en substituant à K l'équation de sa courbe de variation. Si c'est une hyperbole, on aurait : $\alpha x^2 - \beta t^2 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$. Mais les courbes obtenues pour les diverses

séries d'expériences avec les chiffres du tableau 4 ne sont pas suffisamment semblables pour que l'on puisse généraliser. D'autre part, les courbes de variation de K obtenus avec les chiffres du tableau 5 sont encore moins utilisables.

En considérant les divers graphiques donnés plus haut (I, II, III, VI et VIII), on pouvait songer à les représenter analytiquement par l'équation d'une hyperbole, sous certaines conditions. Cette hyperbole ne paraît pas présenter d'axe de symétrie passant par l'origine; on peut la considérer, sans trop d'arbitraire, comme tangente à l'origine à l'axe des ordonnées, enfin elle est asymptote à un axe, parallèle à l'axe des abscisses, et d'ordonnée 10.

La tangence à l'origine à l'axe des ordonnées peut s'obtenir en supprimant, dans l'équation générale de l'hyperbole, les termes du premier degré en x et les termes constants; dans ces conditions, pour $x = 0$, $t = 0$. Une direction asymptotique à un axe d'ordonnée 10 s'obtient en introduisant dans les termes du second degré le facteur $x - 10$ qui s'annule pour $x = 10$.

L'équation suivante possède ces propriétés :

$$(x - Kt)(x - 10) + 10x = 0 \tag{1}$$

Le terme $+ 10x$ a été introduit pour annuler dans l'équation développée les termes du premier degré en x. La deuxième direction asymptotique sera donnée par $x = Kt$. Dans ces conditions, c'est le facteur K qui déterminera l'inclinaison de cette asymptote, et par conséquent la forme de la courbe. Si l'équation ci-dessus correspond bien aux courbes dont nous voulons établir la formule, nous devons trouver pour K une valeur constante, après l'avoir explicité, en remplaçant x et t par leurs valeurs expérimentales, On peut écrire l'équation 1) sous la forme :

$$x^2 - Ktx + 10Kt = 0 \tag{2}$$

d'où :

$$K = \frac{x^2}{t(x - 10)} \tag{3}$$

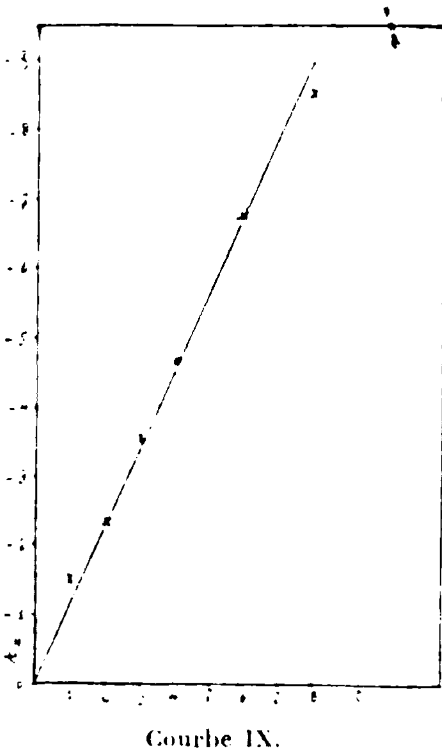
Voici quelques valeurs de K calculées en fonction des valeurs de x et de t pour les courbes I, III et VIII (t en heures, x varie entre 0 et 10).

Courbe n° I :	$t =$ 4	$x =$ 2,40	K = — 0,192
	8	4,00	— 0,344
	24	8,40	— 1,85
	48	9,40	— 2,312
Courbe n° III :	$t =$ 1	$x =$ 3,20	K = — 1,5
	2	4,90	— 2,36
	3	6,30	— 3,58
	4	7,20	— 4,65
	6	8,30	— 6,75
	8	8,85	— 8,52

Courbe n° VIII :	$t =$ 4	$x =$ 3,20	K = — 0,340
	8	5,10	— 0,664
	24	8,50	— 2,05
	48	9,50	— 3,77

x correspond à la quantité *transformée* à l'instant t.

Il ressort de ce tableau que les valeurs de K obtenues ne sont pas des constantes, donc que l'équation proposée ne peut correspondre aux courbes expérimentales. Mais si nous portons la variation de K sur un graphique en ordonnées, l'axe des abscisses correspondant aux temps, il est facile de voir qu'elle peut être, en première approximation représentée par une droite. La courbe IX correspond à la variation de K :



Courbe IX.

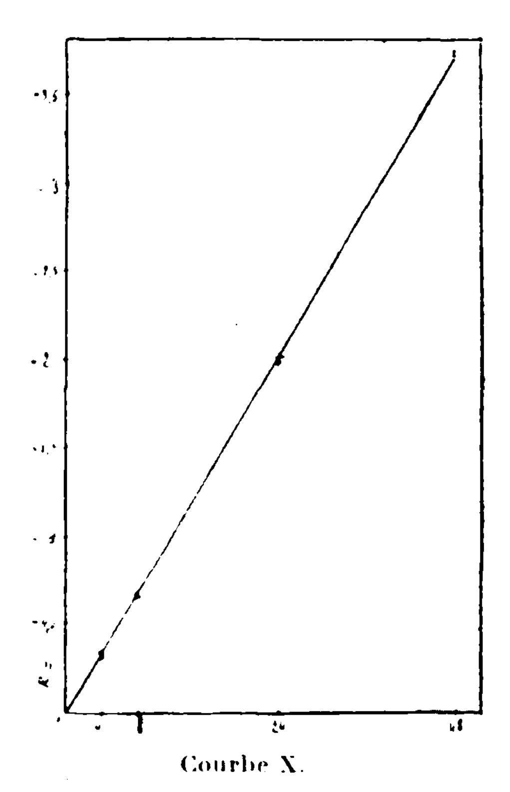
donnée dans le tableau précédent par la courbe III, et la courbe X correspond à la variation de K pour la courbe VIII. Ces droites passent par l'origine des coordonnées, et leur équation sera $K = \alpha t$.

Possédant ces renseignements, il ne reste plus qu'à porter la valeur de K ainsi obtenue dans l'équation (2) pour obtenir une nouvelle équation qui est celle que nous proposerons comme représentant approximativement le mieux les courbes que nous avons étudiées :

(4) $$(x - \alpha t^2)(x - 10) + 10x = 0$$

ou en explicitant :

(5) $$x^2 - \alpha t^2 x + 10 \alpha t^2 = 0$$



Courbe X.

d'où l'on tire α :

(6) $$\alpha = \frac{1}{t^2} \frac{x^2}{x - 10}$$

Nous avons alors calculé quelques valeurs de α avec la formule 6, en remplaçant x et t par leurs valeurs données par l'expérience :

Courbe n° VIII :	$t = 1$	$x = 3,20$	$\alpha = -0,0845$
	8	5,10	0,0829
	24	8,50	$-0,0864$
	48	9,50	$-0,0780$

Moyenne : — 0,08295, soit 0,083.

Courbe n° III :	$t = 1$	x 3,20	$\alpha = -1,50$
	2	4,90	$-1,177$
	3	6,30	$-1,126$
	4	7,20	$-1,159$
	6	8,30	$-1,127$
	8	8,85	$-1,064$

Moyenne : $\alpha =$ 1,147. Elle est obtenue en supprimant les termes extrêmes légèrement aberrants. On voit que la constance de α est très bonne.

Voici du reste un tableau montrant la concordance entre les valeurs de x expérimentales et calculées, pour les deux courbes

ci-dessus, en remplaçant α par ses valeurs moyennes dans l'équation 5.

		x expérimental	x calculé
Courbe n° III :	$t =$ 1	3,20	3,27
	2	4,90	5,28
	3	6,30	6,23
	4	7,20	7,195
	8	8,85	8,92
Courbe n° VIII :	$t =$ 4	3,20	3,33
	8	5,10	5,10
	24	8,50	8,492
	48	9,50	9,57

On peut concevoir l'équation 6 sous une forme qui la rapproche de celle de la loi d'action de masse, et lui donner une forme plus générale.

Nous avons vu que les valeurs de α étaient négatives, posons :

$$-\alpha = k$$

et appelons a la concentration initiale dans la réaction, ici pour l'ion CN dosé. L'équation devient :

$$(x + kt^2)(x - a) + ax = 0 \tag{7}$$

d'où l'on tire k, nombre positif.

$$k = \frac{1}{t^2} \frac{x^2}{a - x} \tag{8}$$

Pour une concentration initiale a, connaissant k expérimentalement par quelques mesures, on pourra, à une température donnée, calculer x à un instant t quelconque par la formule :

$$x = \frac{-kt^2 + \sqrt{(kt^2)^2 + 4akt^2}}{2}$$

C'est cette formule qui nous a permis de calculer les valeurs de x données plus haut.

L'équation 8 peut être écrite :

$$k = \left(\frac{1}{t} \frac{x}{a - x}\right) \frac{x}{t} \tag{9}$$

Deux conclusions se dégagent de cette formule. D'une part, puisque a est constant, on peut écrire dans l'équation des réactions bimoléculaires irréversibles : $Ka = \frac{1}{t} \frac{x}{a - x}$. L'équation 9 devient alors :

$$k = Ka \frac{x}{t}$$

qui est celle d'une réaction bimoléculaire irréversible, perturbé par un facteur proportionnel à la quantité transformée à l'instant t et

inversement proportionnel à ce temps t. *Il y a donc les plus grandes probalités pour que nous ayons le droit de considérer la disparition de l'acide cyanhydrique, dans la réaction de l'acétaldéhyde sur les éléments du cyanure d'ammonium, comme une réaction bimoléculaire irréversible, dans laquelle intervient un facteur de perturbation proportionnel à x et à $\frac{1}{t}$.* Nous verrons dans un second mémoire quelle est la nature de cette perturbation et comment l'étude des vitesses de réaction la met en évidence et permet de l'expliquer.

La deuxième conclusion, c'est que le nombre k peut être considéré comme une *véritable constante de vitesse*, avec probablement la signification physique de la constante de vitesse de la loi d'action de masse.

Avant de terminer, il peut être intéressant de calculer le temps de vie moyenne avec l'équation 8 :

Pour $x = \frac{a}{2}$, il vient, tous calculs faits :

$$k = \frac{1}{t^2}\,\frac{a}{2}$$

d'ou t, le temps de vie moyenne :

$$t = \frac{1}{\sqrt{2k}}\sqrt{a}$$

Le temps de décomposition de la moitié de la concentration initiale est donc proportionnel à la racine carrée de cette concentration.

Conclusions.

Dans la réaction de l'aldéhyde acétique sur l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque, réaction dite de Strecker, le calcul ne permet pas d'obtenir une constante de vitesse, par application des formules connues de la loi d'action de masse, en suivant la disparition de l'acide cyanhydrique. Nous avons pu établir une formule simple donnant la loi de cette disparition : $(x + kt_2)(x - a) + ax = o$; a étant la concentration initiale et x la quantité d'acide cyanhydrique transformé au temps t. Elle permet de connaître la constante de vitesse de la réaction :

$$k = \left(\frac{1}{t}\,\frac{x}{a - x}\right)\frac{x}{t}$$

et d'établir que cette disparition de l'ion CN suit le cours d'une réaction bimoléculaire irréversible perturbée. Le facteur de perturbation est proportionnel à x et est inversement proportionnel à t.

(Laboratoire de M. le professeur Desgrez, Faculté de médecine.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Strecker, *Ann.*, 1850, t. **75**, p. 27-45.
2. A. Strecker, *Ann.*, 1854, t. **91**, p. 349.
3. Laurent, *Ann.*, 1838, t. **28**, p. 265 et *Ann. chim. Phys.* (2), 1837, t. **66**, p. 181.

4. Gerhardt, *Traité de Chimie*, 1856, p. 194.
5. H. Strecker, *Ann.*, 1864, t. **130**, p. 217.
6. F. Urech, *D. ch. G.*, 1873, t. **6**, p. 1113.
7. E. Erlenmeyer et O. Sigel *D. ch. G.*, 1874, t. **7**, p. 697 et p. 1108; et *Ann.*, 1875, t. **176**, p. 341; et *Ibid.*, t. **177**, p. 111.
8. E. Erlenmeyer et S. C. Passavant, *Ann.*, 1880, t. **200**, p. 120.
9. M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* [3], 1903, t. **29**, p. 1190.
10. F. Tiemann, *D. ch. G.*, 1880, t. **13**, p. 381, et *Ibid.*, 1881, t. **14**, p. 1957.
11. W. Eschweiler, *Ann.*, 1894, t. **278**, p. 229.
12. M. Simpson et A. Gautier, *C. R.*, 1867, t. **65**, p. 414.
13. Ljurawin, *Journ. Soc. Ph. Ch. Russe*, 1881, t. **13**, p. 504 et 1882, t. **14**, p. 281.
14. Wl. Gulewitsch, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 1900.
15. Wl. Gulewitsch et Th. Wasmus, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1181.
16. J. Javelow, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1195.
17. N. Zelinsky et G. Stadnikov, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1722 et 1908, t. **41**, p. 2061.
18. R. Jay et Th. Curtius, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 59.
19. H. Bucherer et A. Grolée, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 986.
20. G. Stadnikov, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 1014.
21. A. Snyessarew, *J. prakt. Chem.* [2], 1914, t. **89**, p. 361 et 372.
22. J. Bougault et J. Perrier, *C. R.*, 1920, p. 1186 et 1395.
23. J. Perrier, *Thèse doctorat Pharmacie*, Paris, 1921.
24. A. Gautier, *Ann. chim. Phys.* [4], 1869, t. **17**, p. 148.
25. A. Colson, *Ann. chim. Phys.* [7], 1897, t. **12**, p. 238.
26. A. J. Ultée, *Rec. tr. ch. Pays-Bas*, 1909, t. **28**, p. 1, 248, 257 et 349.
27. G. Denigès, *Précis de chimie analytique*, 1920, Paris.
28. Marie et Marquis, *Bull. Soc. chim.* [3], 1903, t. **29**, p. 127.

N° 141. — Réaction entre l'alcool méthylique et le phénol à haute température et sous pression; par MM. V. IPATIEF, J. ORLOF et G. RAZOUBAIEF. (Communication préliminaire.)

(12.11.1925.)

En raison de la publication des travaux de E. Briner (1), et de Claisen (2), les auteurs jugent nécessaire de donner dès maintenant une courte notice sur leurs expériences.

Par chauffage pendant 24 heures d'un mélange de phénol avec une quantité six fois plus grande d'alcool méthylique en présence d'alumine dans l'appareil d'Ipatief, à une température de 440° et sous une pression d'environ 200 atmosphères, il se fait uue réaction dont le produit principal est l'*o*-crésol, avec de petites quantités de benzène et homologues et aussi d'anisol. Il ne se forme pas de *m*- ni de *p*-crésol.

(1) *Helv. chim. Acta*, 1924, t. 7, p. 1046-1056.
(2) *Ann. Chem.*, 1925, t. 442, p. 220-245.

L'expérience faite avec le phénol et l'alcool éthylique présente à peu près la même image, seulement la quantité d'éthylphénol est beaucoup moindre.

Il est probable que dans la première phase a lieu la formation d'un éther-oxyde d'anisol (resp. de phénétol), qui par regroupement à haute température forme du crésol (resp. du phlorol).

Cette supposition se trouve en parfait accord avec l'hypothèse de V. Ipatief, selon laquelle le phénol à haute température et sous pression se présente aussi sous forme cétonique (tautomérie).

Pour vérifier par l'expérience la possibilité du passage de l'éther-oxyde en phénol alcoylé, l'anisol a été chauffé avec de l'alumine et sous pression d'hydrogène jusqu'à 440°. Dans cette opération, en même temps que les produits ordinaires de décomposition-phénol et éthylène, il s'est formé une petite quantité d'*o*-crésol.

Les recherches sont continuées.

N° 142. — Édification de la série paracyménique à partir de l'alcool isopropylique. — III. Synthèses au moyen du chlorure de cumylmagnésium; par M. Léonce BERT.

(20.8.1925.)

CHLORURE DE CUMYLE : $C^6H^4<^{CH^2Cl\ (4)}_{CH(CH^3)^2\ (1)}$.

Quatre procédés de préparation de ce composé ont été proposés jusqu'ici :

1° *Ethérification de l'alcool p-cuminique par l'acide chlorhydrique.* — Le rendement est théorique (1), le chlorure obtenu est pur, mais le prix de revient est absolument prohibitif.

2° *Condensation du cumène avec* $Cl.CH^2$-O-CH^3 *en présence de* $SnCl^4$ (2). — Ici encore, le prix de revient est trop élevé.

3° *Chloruration directe du p-cymène bouillant* (3). — Ce procédé est séduisant de prime abord, car le *p*-cymène est récupéré en abondance, depuis un petit nombre d'années, dans la fabrication de la pâte de bois au bisulfite, en Scandinavie, aux Etats-Unis et au Canada. Le produit brut, renfermant 75 0/0 environ de *p*-cymène, est appelé « spruce turpentine ». On estime de 3 millions (4) à 7 millions (5) de litres la quantité susceptible d'être recueillie annuellement aux États-Unis et au Canada. Ce *p*-cymène a trouvé peu d'emplois. Il est par suite fort bon marché. Malheureusement, l'action du chlore sur le carbure bouillant fournit un mélange inséparable de trois cymènes monochlorés isomères, dans lequel le chlorure de cumyle est prédominant.

(1) NORRIS et MULLIKEN, *Am. chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 2093.
(2) SOMMELET, *Bull. Soc. chim.* (4), 1914, t. 15, p. 443.
(3) ERRERA, *Gazz. chim. ital.*, 1884, t. 14, p. 277.
(4) SCHORGER, *J. Ind. Eng. chem.*, 1918, t. 10, p. 258.
(5) HERTY, *Ibid.*, 1918, t. 10, p. 4.

La méthode ne donne donc pas un produit pur, en outre le rendement est peu élevé.

4° *Condensation du cumène avec le trioxyméthylène et l'acide chlorhydrique, en présence de chlorure de zinc fondu* (1). — J'ai décrit longuement la préparation au mémoire I. On peut partir soit du cumène préparé à partir de l'alcool isopropylique, ce qui me semble nettement préférable, soit du cumène obtenu par destruction du cymène de « spruce turpentine » par le chlorure d'aluminium, en solution benzénique (2). Par son rendement élevé et par le bon marché des agents de condensation qu'il met en œuvre, ce procédé de préparation du chlorure de cumyle pur est seul à retenir.

Préparation du chlorure de cumylmagnésium.

$$C^6H^4\begin{cases} CH^2MgCl & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases}$$

On opère comme pour les magnésiens connus, mais en catalysant au début par addition de quelques gouttes de brome sec qui amorce la réaction immédiatement et énergiquement à froid. Il est ici nécessaire d'agiter mécaniquement pendant toute la durée de l'opération, car le chlorure de cumylmagnésium n'est que partiellement soluble dans l'éther et se dépose sur la tournure de magnésium sous forme d'une masse pâteuse vert jaunâtre qui isole le métal et ralentit ou même empêche la combinaison avec le chlorure de cumyle. La couleur du magnésien est vert bleuâtre, parfois grisâtre. Il est remarquable qu'en série cyclique tous les magnésiens du type bromure de phénylmagnésium soient noirâtres et ceux du type chlorure de benzylmagnésium vert bleuâtre ou vert jaunâtre.

Le bilan de la réaction est fourni par l'analyse immédiate du produit de la décomposition par l'eau. On recueille à la distillation du *p*-cymène et du dicumyle engendré par la réaction secondaire :

$$2C^6H^4\begin{cases} CH^2Cl & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases} + Mg$$

$$= MgCl^2 + (1)(CH^3)^2CH-C^6H^4-(CH^2)^2-C^6H^4-CH(CH^3)^2 (1)$$

En opérant avec une molécule de chlorure de cumyle et un atome de magnésium (durée de la préparation : une heure et demie), on récupère 15 0/0 environ du métal, on recueille 27 gr. de dicumyle exigeant pour sa formation 2gr,4 environ de magnésium et 109 gr. environ de *p*-cymène, ce qui prouve que 75 0/0 du chlorure de cumyle mis en œuvre ont été transformés en magnésien.

Le dicumyle qui reste dans le ballon après distillation du *p*-

(1) G. Blanc, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 313.

(2) Boedtker et Halse, *Ibid.* (4), 1916, t. **19**, p. 444.

cymène cristallise par refroidissement. On le purifie par rectification sous pression réduite, ou après l'avoir étendu sur plaque poreuse, par cristallisation dans l'alcool dans lequel il est très soluble à chaud et beaucoup moins à froid. On l'obtient alors sous la forme d'une masse cristalline blanc d'argent, ou en larges feuillets minces transparents, brillants, fusibles à 58°.

Le dicumyle bout sans décomposition vers 350° à la pression ordinaire, et à 210-211° sous 19 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1800; CO^2, 0gr,5942; H^2O, 0gr,1590; C 0/0. 90,04; H 0/0, 9,82. — Calculé pour $C^{20}H^{26}$: C 0/0, 90,22; H 0/0, 9,77.

L'ébullioscopie dans le benzène par la méthode de Landsberger m'a donné :

Matière, 1gr,658; benzène, 11gr,587; élévation du point d'ébullition, 1°,48. — Poids moléculaire, Trouvé, 258. — Calculé pour $C^{20}H^{26}$: 266.

Le dicumyle a été préparé déjà par Cannizzaro et Rossi (1), en traitant le chlorure de cumyle de l'alcool *p*-cuminique par le sodium. Ces auteurs ne donnent pas de point de fusion.

Remarque. — Lorsqu'on emploie du chlorure de cumyle pur préparé à partir du cumène par la méthode de M. G. Blanc (*loc. cit.*), on ne recueille dans la décomposition par l'eau du magnésien que les produits que je viens de décrire. Il n'en est pas de même lorsqu'on utilise le chlorure de cumyle d'Errera (*loc. cit.*), comme j'ai dû le faire, au cours des expériences résumées dans ma Note à l'Académie des Sciences (t. **177**, 1923, p. 195). Les rendements sont diminués, car on recueille en outre des produits précédents une petite quantité de cymène monochloré, à chlore fixé sans doute sur le noyau (on sait que le chlorobenzèue, par exemple, ne donne pas de magnésien), et un peu du carbure $C^{20}H^{24}$ décrit par Errera, caractérisé par les solutions rouges à fluorescence verte intense qu'il fournit avec l'éther, le benzène et le chloroforme, et par son insolubilité dans l'alcool qui le précipite de sa solution éthérée sous la forme d'une poudre jaune grisâtre, amorphe, fusible à 90°. C'est probablement à la présence de ce carbure qu'est dû le fait que le dicumyle brut recueilli ne se solidifie pas et reste sous la forme d'une huile jaune pâle. Le carbure $C^{20}H^{24}$ ne se solidifie plus en effet par refroidissement, quand il a été fondu : il faut pour cela le redissoudre dans l'éther et l'y précipiter avec de l'alcool.

Toutes les condensations décrites dans ce mémoire ont été effectuées avec du chlorure de cumyle pur de M. G. Blanc.

Condensation avec l'oxygène. Synthèse de l'alcool p-cuminique.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2MgCl\ (4)\\ CH(CH^3)^2\ (1)\end{matrix}\right. \xrightarrow{O} C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2OMgCl\ (4)\\ CH(CH^3)^2\ (1)\end{matrix}\right. \xrightarrow{H^2O} C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2OH\ (4)\\ CH(CH^3)^2\ (1)\end{matrix}\right.$$

On fait barboter dans la suspension éthérée d'une molécule de chlorure de cumylmagnésium un courant assez rapide d'oxygène

(1) *Lieb. Ann. ch.*, t. **121**, p. 251.

sec, en agitant mécaniquement. L'oxygène se fixe sur le magnésien avec un dégagement de chaleur notable. On obtient peu à peu une masse pâteuse blanchâtre qu'on décompose par de l'acide chlorhydrique dilué, en refroidissant soigneusement. On décante la couche éthérée, on lave au bicarbonate de soude, puis à l'eau, on sèche. on distille l'éther au bain-marie, puis on fractionne le résidu sous pression réduite. Il passe d'abord un peu de cymène puis on recueille à part la fraction 130-150° sous 20 mm.; il reste dans le ballon du dicumyle qui cristallise par refroidissement. On rectifie la fraction précédente. L'alcool passe avec une grande fixité à 140° sous 20 mm. C'est une huile incolore, à odeur douce, aromatique, bouillant à 246° (corrigé).

Analyse. — Subst., 0gr,2257; CO^2, 0gr,6601; H^2O, 0gr,1903; C 0/0, 79,77; H 0/0, 9,40 — Calculé pour $C^{10}H^{14}O$: C 0/0, 80,0; H 0/0, 9,33.

On a, en outre, $d_4^{16} = 0,983$, $n_D^{16} = 1,528$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 46,99$.
Calculé pour $C^{10}H^{14}O$: $R_m = 46,30$.

Le rendement net est de 80 à 90 gr., soit 53 à 60 0/0 de la théorie et 71 à 80 0/0 si l'on rapporte au chlorure de cumylmagnésium entré en réaction.

L'alcool *p*-cuminique a été préparé exclusivement jusqu'ici en traitant l'aldéhyde *p*-cuminique du cumin par la potasse alcoolique (réaction de Cannizzaro). Le prix de revient de cet alcool ne doit pas être inférieur à 3000 fr. le kilogramme. Il n'est pas surprenant, dans ces conditions, que la littérature ne fasse mention que d'un tout petit nombre de dérivés de l'alcool *p*-cuminique.

J'ai essayé, en collaboration avec M. Voilhes, de saponifier le chlorure de cumyle dans les conditions usitées pour le chlorure de benzyle. Le rendement en alcool *p*-cuminique a toujours été faible.

Par son exécution facile, par son rendement élevé et par la pureté remarquable de l'alcool obtenu, le procédé de préparation synthétique à partir du chlorure de cumylmagnésium remplacera sans aucun doute le procédé classique.

On obtient, à partir de 1 kg. d'alcool isopropylique industriel à 91 0/0 (pétrohol), 660 gr. d'alcool *p*-cuminique dix fois moins coûteux environ que celui dérivé du cumin.

Ethers p-cumyliques.

Il n'est fait mention, dans la littérature, que de l'acétate de cumyle, et encore à titre de communication privée de O. Widman (dictionnaire de Beilstein). Les anomalies de réfraction moléculaire observées pour la série des éthers de l'acide *p*-cuminique et l'emploi en parfumerie et en thérapeutique des éthers benzyliques rendaient intéressante la préparation de la série des éthers *p*-cumyliques. La possession d'une méthode économique et aisée de préparation de l'alcool *p* cuminique m'a permis de préparer les éthers cumyliques des acides organiques les plus usuels.

A l'exception du formiate, de l'acétate, du benzoate et du *p*-

cuminate de cumyle, j'ai obtenu ces éthers par le très pratique procédé d'éthérification de Senderens et Aboulenc (1), applicable comme on sait aux acides gras et à ceux des acides aromatiques dont le carboxyle est séparé du noyau.

On chauffe au bain-marie, pendant quelque temps, un mélange équimoléculaire d'alcool *p*-cuminique et de l'acide à éthérifier avec de l'acide sulfurique concentré, employé à la dose de 4 0/0 du poids de l'alcool. Les rendements sont excellents.

Formiate de cumyle : $CO^2H-CH^2-C^6H^4-CH(CH^3)^2$. — J'ai tenté de préparer cet éther au moyen de l'anhydride mixte acétoformique de Béhal (2).

J'ai obtenu ainsi un liquide incolore, bouillant nettement à 120° sous 12 mm., à odeur douce, assez faible, rappelant à la fois celle de l'alcool *p*-cuminique et de l'acétate de cumyle. L'analyse a montré que le produit était effectivement constitué par un mélange de ces deux corps. L'essai a donc été négatif.

Les éthers *p*-cumyliques constituent des liquides incolores, d'autant moins mobiles que leur poids moléculaire est plus élevé. L'acétate de cumyle possède une très agréable odeur; l'odeur des homologues s'affaiblit à mesure que le poids moléculaire augmente; elle est nulle pour le benzoate et le phénylacétate de cumyle.

L'analyse élémentaire de tous ces corps a donné des résultats très satisfaisants. (Voir ma *Thèse* de doctorat, Lyon, Juin 1925.)

Les éthers *p*-cumyliques possèdent une exaltation de la réfraction moléculaire notable, bien qu'inférieure à celle des éthers de l'acide *p*-cuminique.

Condensation avec l'anhydride carbonique. Synthèse de l'acide p-cuménacétique (acide p-isopropylphénylacétique).

Cet acide est connu depuis longtemps sous le nom d'*acide homocuminique*. On l'a préparé jusqu'ici en traitant le chlorure de cumyle par le cyanure de potassium et en saponifiant le nitrile obtenu.

L'acide *p*-cuménacétique se prépare remarquablement bien par la méthode de M. Grignard :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH^2MgCl\ (4)\\ CH(CH^3)^2\ (1)\end{array}\right. \xrightarrow{CO^2} C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH^2CO^2MgCl\ (4)\\ CH(CH^3)^2\ (1)\end{array}\right. \xrightarrow{H^2O}$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH^2-CO^2H\ (4)\\ CH(CH^3)^2\ (1)\end{array}\right.$$

On prépare à la manière habituelle une molécule de chlorure de cumylmagnésium, puis on fait barboter dans la solution éthérée

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1913, t. 13, p. 586.
(2) *Bull. Soc. chim.* (3), 1900, t. 23, p. 745.

Constantes des éthers p-cumyliques préparés.

Nom de l'éther	Formule	Eb	d_4^t	n_D^t	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}$	R. M. théorique
Acétate de cumyle (1)......	$C^{12}H^{16}O^2$	$Eb_{16,5} = 136°$	$d_4^{25} = 0,995$	$n_D^{25} = 1,497$	56,47	55,67
Propionate de cumyle......	$C^{13}H^{18}O^2$	$Eb_{15} = 142°,5–143°,5$	$d_4^{19,5} = 0,985$	$n_D^{19,5} = 1,500$	61,49	60,29
Butyrate de cumyle........	$C^{14}H^{20}O^2$	$Eb_{15} = 143–144°$	$d_4^7 = 0,982$	$n_D^7 = 1,504$	66,34	64,91
Isobutyrate de cumyle.....	$C^{14}H^{20}O^2$	$Eb_{17} = 146°$	$d_4^8 = 0,983$	$n_D^8 = 1,506$	66,40	64,91
Valérianate de cumyle.....	$C^{15}H^{22}O^2$	$Eb_{22} = 168°$	$d_4^{20} = 0,959$	$n_D^{20} = 1,490$	70,54	69,53
Benzoate de cumyle (2).....	$C^{17}H^{18}O^2$	$Eb_{20,5} = 220°$	$d_4^{19} = 1,076$	$n_D^{19} = 1,555$	75,75	75,16
Phénylacétate de cumyle...	$C^{18}H^{20}O^2$	$Eb_{18,5} = 222°$	$d_4^{19,5} = 1,044$	$n_D^{19,5} = 1,544$	81,04	79,77

(1) Préparé avec un rendement quantitatif en chauffant à l'ascendant un mélange de 1 p. d'alcool *p*-cuminique avec 1 p. 5 d'anhydride acétique.
(2) Préparé par la méthode à la pyridine à partir du chlorure de benzoyle et de l'alcool *p*-cuminique.

n courant assez rapide de gaz carbonique sec, amené par un tube ırge. On agite mécaniquement et l'on refroidit. La combinaison e CO^2 et du magnésien s'effectue avec un dégagement de chaleur otable. Le contenu du ballon se transforme peu à peu en une ıasse visqueuse grise. On décompose par de l'eau acidulée jusqu'à éaction d'acide minéral, on décante la couche éthérée, on lave avec n peu d'eau, on sèche, on distille l'éther et l'on rectifie le résidu ans le vide. On peut aussi extraire l'acide de la couche éthérée n agitant avec de la soude et en sursaturant par de l'acide chlorydrique les liqueurs alcalines réunies. L'acide *p*-cuménacétique urnage sous la forme d'une huile épaisse, qu'on reprend par éther. On lave avec un peu d'eau pure, sèche, distille l'éther et ectifie le résidu dans le vide.

L'acide *p*-cuménacétique est une huile incolore, douée d'une ıtense odeur de sueur de cheval. J'ai pu en conserver cinq mois n surfusion. J'en ai profité pour déterminer l'indice et la densité u liquide.

Refroidie dans un mélange glace-sel, cette huile se prend en ıasse et les cristaux ne fondent plus lorsqu'ils sont revenus à la empérature ordinaire.

L'acide *p*-cuménacétique bout sans décomposition à 190° sous 5 mm. et à 195° sous 30 mm.

Le rendement net est de 54 0/0, le rendement réel de 73 0/0.

Analyse. — Subst., 0gr,2516; CO^2, 0gr,6827; H^2O, 0gr,1791; C 0/0, 74,00; I 0/0, 7,94. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O^2$: C 0/0, 74,15; H 0/0, 7,86.

On a, en outre, $d_4^{15} = 1{,}039$, $n_D^{15} = 1{,}522$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 52{,}24$.

alculé pour $C^{11}H^{14}O^2$: $R_m = 50{,}94$.

Ethers de l'acide p-cuménacétique.

Les éthers méthylique et éthylique de cet acide ont été préparés ar Fileti et Basso (1). Je les ai préparés à nouveau, afin de fixer urs constantes, ainsi que les éthers d'autres alcools, dont la littéıture ne fait pas mention.

Le carboxyle de l'acide *p*-cuménacétique étant séparé du noyau ar le groupe CH^2, l'éthérification s'effectue très aisément et avec 'excellents rendements par le procédé de Senderens et Abouenc (2).

Les éthers *p*-cuménacétiques constituent des liquides incolores, 'autant plus visqueux et moins odorants que leur poids molécuıire est plus élevé. Les *p*-cuménacétates de méthyle et d'éthyle nt une odeur de chocolat; les autres éthers d'alcools acycliques ont à peu près inodores, à l'exception du *p*-cuménacétate d'isooc-le qui sent fortement le champignon; les *p*-cuménacétates de enzyle et de cumyle sont inodores.

(1) *Gazz. chim. ital.*, t. 21, p. 52 et 54.
(2) SENDERENS et ABOULENC, *loc. cit.*

Constantes des éthers p-cuménacétiques préparés.

Éther	Formule	Eb.	d_4^t	n_D^t	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}$	R. M. théorique
Méthylique...............	$C^{12}H^{16}O^2$	$Eb_{19} = 139°$	$d_4^{24} = 1,004$	$n_D^{24} = 1,562$	56,42	55,67
Éthylique...............	$C^{13}H^{18}O^2$	$Eb_{34,5} = 165°$	$d_4^{20} = 0,985$	$n_D^{20} = 1,495$	60,99	60,29
Propylique...............	$C^{14}H^{20}O^2$	$Eb_{29} = 159°$	$d_4^{16} = 0,971$	$n_D^{16} = 1,495$	66,07	64,91
Isopropylique............	$C^{14}H^{20}O^2$	$Eb_{18} = 147°$	$d_4^{20} = 0,961$	$n_D^{20} = 1,487$	65,83	64,91
Butylique...............	$C^{15}H^{22}O^2$	$Eb_{24} = 180°$	$d_4^{16} = 0,965$	$n_D^{16} = 1,492$	70,21	69,53
Isobutylique...............	$C^{15}H^{22}O^2$	$Eb_{17} = 161°$	$d_4^{19} = 0,962$	$n_D^{16} = 1.488$	70,07	69,53
Isoamylique...............	$C^{16}H^{24}O^2$	$Eb_{19} = 180°$	$d_4^{25} = 0,9555$	$n_D^{25} = 1,489$	74,90	74,14
Isooctylique...............	$C^{19}H^{30}O^2$	$Eb_{17} = 199°$	$d_4^{21} = 0,929$	$n_D^{21} = 1,481$	88,82	88,00
Benzylique...............	$C^{18}H^{20}O^2$	$Eb_{15,5} = 217°$	$d_4^{8,5} = 1,055$	$n_D^{8,5} = 1,550$	80,95	79,77
Cumylique...............	$C^{21}H^{26}O^2$	$Eb_{18,5} = 244°$	$d_4^{21} = 1,011$	$n_D^{21} = 1,534$	95,32	93,63

L'analyse élémentaire de tous ces corps a donné des résultats très satisfaisants. (Voir ma *Thèse* de doctorat, Lyon, Juin 1925.)

Tous ces éthers présentent des exaltations de la réfraction moléculaire comparables à celles des éthers *p*-cumyliques et inférieures à celles des éthers *p*-cuminiques. On peut conclure de cette comparaison des réfractions moléculaires calculées par la formule de Lorenz-Lorentz pour la série des éthers *p*-cuminiques, *p*-cumyliques et *p*-cuménacétiques, avec les valeurs théoriques calculées à l'aide des incréments usuels, qu'il y a lieu de recalculer ces incréments pour les éthers aromatiques.

Condensation avec le sulfate diéthylique. Synthèse du p-propylisopropylbenzène.

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2MgCl\ (4)\\ CH(CH^3)^2\ (1)\end{cases}\xrightarrow{SO^4(C^2H^5)^2}C^6H^4\begin{cases}CH^2\text{—}CH^2\text{—}CH^3\ (1)\\ CH(CH^3)^2\ (4)\end{cases}$$

A une demi-molécule de chlorure de cumylmagnésium, en suspension dans l'éther, on ajoute goutte à goutte, en agitant mécaniquement, une demi-molécule de sulfate diéthylique. L'éther bout presque aussitôt et cette ébullition se maintient pendant toute la durée de l'introduction du réactif.

La masse devient pâteuse. On décompose à la manière habituelle, on distille la moitié de l'éther, on agite ce qui reste de la couche éthérée avec de l'ammoniaque pour décomposer le sulfate d'éthyle qui n'a pas réagi et l'on isole le carbure cherché par des distillations fractionnées, à la colonne Vigreux, sur du sodium, répétées jusqu'à ce que ce métal reste brillant au contact du liquide bouillant (5 fois).

Le *p*-propylisopropylbenzène est un liquide incolore, mobile, à odeur de cymène, qui bout à 210° sous 731 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,2140; CO^2, 0gr,6956; H^2O, 0gr,2163; C 0/0, 88,65; H 0/0, 11,23. — Calculé pour $C^{12}H^{18}$: C 0/0, 88,88; H 0/0, 11,11.

On a, en outre, $d_4 = 0{,}871$, $n_D = 1{,}502$, $\dfrac{n^2-1}{n^2+2}\dfrac{M}{d} = 54{,}86$. Calculé pour $C^{12}H^{18}$: $R_m = 54{,}0$.

Ce carbure a été préparé pour la première fois par Paterno (1) en faisant agir le chlorure de cumyle sur le zinc éthyle.

D'après lui, Eb = 211-213° et $d_0 = 0{,}8713$, ce qui concorde parfaitement avec mes déterminations.

Paterno n'obtint que 20 gr. de carbure pour 220 gr. de chlorure de cumyle. J'en obtiens 48 gr. pour la même quantité de chlorure de cumyle.

J'ai essayé d'obtenir le même carbure en faisant réagir le chlorure de cumyle sur le bromure d'ethylmagnésium, au sein du

(1) *D. ch. G.*, 1877, t. 10, p. 1746.

toluène bouillant (réaction de Houben) (1) :

$$C^2H^5MgBr + C^6H^4\begin{cases} CH^2Cl & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases} = MgClBr + C^6H^4\begin{cases} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3 & (4) \\ CH(CH^3)^2 & (1) \end{cases}$$

J'espérais obtenir par ce procédé la série des *p*-isopropylalcoylbenzènes. Il s'est produit une réaction tout à fait inattendue, qui m'a fourni l'explication du faible rendement en éthylbenzène observé par Houben lui-même (*loc. cit.*) dans la condensation du chlorure de benzyle avec l'iodure de méthylmagnésium. Le MgBrCl anhydre qui prend naissance dans la double décomposition semble en effet déterminer la condensation du chlorure de cumyle avec le toluène qui sert de diluant, tout comme le chlorure d'aluminium dans la réaction de Friedel et Crafts.

Voici la description de l'essai :

J'ai préparé une demi-molécule de bromure d'éthylmagnesium, en solution dans l'éther anhydre. J'ai transvasé rapidement, à l'abri de l'air, dans un ballon de 1000 cc., pour éliminer quelques parcelles de métal non dissous. J'ai ajouté à la solution 500 cc. de toluène sec, j'ai distillé l'éther au bain-marie, puis ajouté goutte à goutte 85 gr. (0mol,5) de chlorure de cumyle. La réaction se produit aussitôt : l'éther libéré de sa combinaison avec le magnésien distille ; le contenu du ballon passe peu à peu du brunâtre au blanc. On chauffe pendant 2 heures, après que tout le chlorure de cumyle a été ajouté. Le contenu du ballon est alors constitué aux deux tiers par une masse cristalline de couleur crème, surmontée d'un liquide jaunâtre. A l'ouverture du ballon, on observe quelques fumées blanches d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, on reprend par l'eau. Le précipité de MgBrCl se dissout avec un notable dégagement de chaleur, et la couche inférieure est à peu près limpide, ce qui montre que la double décomposition a du être quantitative. On décante la couche toluénique, qui possède une légère fluorescence rose violacé, on lave au bicarbonate de soude, puis à l'eau pure, on sèche sur du chlorure de calcium fondu, puis on fractionne sous pression réduite. Le toluène passe au-dessous de 70° sous 15 mm., puis on recueille de 70 à 120° quelques centimètres cubes d'un liquide assez mobile à odeur de cymène, constitué vraisemblablement par du *p* propylisopropylbenzène ; le thermomètre monte ensuite rapidement et il passe de 182 à 190° une fraction importante sous la forme d'une huile incolore. Il reste dans le ballon un goudron très visqueux.

La fraction 70-120° sous 15 mm. est rectifiée sur du sodium jusqu'à ce que ce métal reste brillant au contact du liquide bouillant. Je n'ai pu obtenir de produit à point d'ébullition net et caractériser par suite dans cette fraction le *p* propylisopropylbenzène cherché.

La fraction 182-190° (non corr.) fournit après rectification dans le

(1) *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 3083.

vide, une huile incolore, à peu près inodore, bouillant à 193-194° sous $20^{mm},5$.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2743$; CO^2, $0^{gr},9152$; H^2O, $0^{gr},2218$; C 0/0, 91,0; H 0/0, 8,98. — Calculé pour $C^{17}H^{20}$: C 0/0, 91,07; H 0/0, 8,93.

On a, en outre, $d_4^{19} = 0,9555$, $n_D^{19} = 1,555$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 75,24$. Calculé pour $C^{17}H^{20}$ avec six doubles liaisons : $R_m = 73,4$.

Par quel mécanisme ce carbure $C^{17}H^{20}$ a-t-il été engendré? Il est plausible d'admettre que la réaction se passe d'abord comme Houben l'a montré :

$$(1)\quad C^2H^5MgBr + C^6H^4\begin{cases}CH^2Cl & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} = MgBrCl + C^6H^4\begin{cases}CH^2C^2H^5 & (1)\\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{cases}$$

Puis le MgBrCl agit, dès qu'il est en quantité suffisante, comme le chlorure d'aluminium dans la réaction de Friedel et Crafts :

$$(2)\qquad C^{10}H^{13}Cl + C^6H^5\text{-}CH^3 = C^{10}H^{13}\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 + HCl$$

L'acide chlorhydrique naissant réagit alors sur le magnésien comme le font tous les corps possédant un atome d'hydrogène mobile :

$$(3)\qquad C^2H^5MgBr + HCl = C^2H^6 + MgBrCl$$

On s'explique ainsi pourquoi la double décomposition semble de prime abord quantitative et pourquoi on recueille si peu de *p*-propylisopropylbenzène qu'il n'est pas possible de l'identifier avec certitude. On s'explique enfin pourquoi il se produit quelques fumées blanches d'acide chlorhydrique : c'est que le bromure d'éthylmagnésium ne se forme pas quantitativement à partir de $0^{mol},5$ de bromure d'éthyle et de $0^{at},5$ de magnésium. Or, j'ai ajouté 85 gr. de chlorure de cumyle ($0^{mol},5$) qui s'est trouvé en léger excès et s'est décomposé suivant (2) : l'acide chlorhydrique n'ayant plus rencontré de C^2H^5MgBr à décomposer s'est dégagé.

Ce même carbure $C^{17}H^{20}$ se forme avec un aussi bon rendement quand on fait réagir, dans les mêmes conditions que ci-dessus, le chlorure de cumyle sur le bromure de butylmagnésium, autrement dit la réaction est impuissante à fournir les *p*-isopropylalcoylbenzènes.

Je n'ai point cherché à déterminer en quelle position se faisait la soudure du radical cumyle sur le noyau du toluène. Je me propose d'étudier prochainement d'une manière systématique le mécanisme de la réaction de Houben.

Il ne faut pas songer à réaliser la double décomposition de Houben en l'absence de diluant, en élevant simplement la température par distillation de l'éther, car la réaction est alors d'une violence telle qu'elle ne peut être maîtrisée et entraîne la perte de la majeure partie des produits.

Condensation avec le trioxyméthylène.
Synthèse de l'alcool p-isopropylphényléthylique.

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2MgCl & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases}\xrightarrow{CH^2O} C^6H^4\begin{cases}CH^2\text{-}CH^2OMgCl & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases}\xrightarrow{H^2O} C^6H^4\begin{cases}CH^2\text{-}CH^2OH & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases}$$

A la suspension dans l'éther d'une demi-molécule de chlorure de cumylmagnésium, on ajoute 11 gr. de trioxyméthylène sec.

On porte et l'on maintient l'éther à une douce ébullition, pendant 5 heures, en agitant mécaniquement. Le traitement ordinaire permet d'isoler, à côté de 19 gr. de *p*-cymène, 10g,2 (rendement 31 0/0) d'une huile incolore à odeur de *p*-cymène et d'alcool *p*-cuminique, bouillant nettement à 154° sous 28mm,5, qui a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Analyse. — Subst., 0g,1501; CO^2, 0g,4425; H^2O, 0g,1320; C 0/0, 80,40; H 0/0, 9,77. — Calculé pour $C^{11}H^{16}O$: C 0/0, 80,48; H 0/0, 9,75.

On a, en outre, $d_4^{19} = 0,969$, $n_D^{19} = 1,522$, $\dfrac{n^2-1}{n^2+2}\dfrac{M}{d} = 51,61$.
Calculé pour $C^{11}H^{16}O$: $R_m = 50,93$.

La concordance entre les constantes ci-dessus et celles de l'alcool préparé par condensation de la monochlorhydrine du glycol avec le magnésien du *p*-bromocumène est satisfaisante, puisque pour ce dernier : $Eb_{20} = 155°$, $d_4^{16} = 0,969$, $n_D^{16} = 1,521$.

Condensation avec l'orthoformiate d'éthyle. Synthèse de l'aldéhyde p-cuménacétique (aldéhyde p-isopropylphénylacétique).

L'aldéhyde *p*-cuménacétique n'avait pas encore été décrite au moment (1) où j'ai fait connaître le mode de préparation ci-dessous :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2MgCl & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} + C^2H^5O\text{-}CH\begin{cases}OC^2H^5\\ OC^2H^5\end{cases}$$

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2\text{-}CH(OC^2H^5)^2 & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} + Mg\begin{cases}OC^2H^5\\ Cl\end{cases}$$

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2\text{-}CH(OC^2H^5)^2 & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} + H^2O + HCl$$

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2.CHO & (4)\\ CH(CH^3)^2 & (1)\end{cases} + HCl + 2C^2H^5OH$$

(1) *C. R.*, 1923, t. 177, p. 550.

A la suspension dans l'éther d'une demi-molécule de chlorure de cumylmagnésium, agitée mécaniquement, on ajoute 100 cc. de toluène sec, puis on distille l'éther non combiné, au bain-marie. Quand la distillation a cessé, on ajoute goutte à goutte 0mol,35 d'orthoformiate d'éthyle. Une réaction énergique se déclare, le liquide bout et l'éther combiné au magnésien distille. Lorsque l'introduction de l'orthoformiate est terminée, on continue à agiter pendant une demi-heure la masse jaune verdâtre pâteuse qui s'est formée. On décompose après refroidissement par de l'acide chlorhydrique étendu, on décante la couche toluénique surnageante, on la sèche sur du chlorure de calcium, on élimine le toluène par distillation, puis on fait bouillir le résidu pendant une heure avec de l'acide chlorhydrique 5*n*, pour saponifier l'acétal. On agite l'huile surnageante avec du bisulfite de soude à 36° B., on essore la combinaison bisulfitique qui se forme au bout de quelques minutes, et on la décompose par distillation avec une solution de carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de gouttes huileuses. L'aldéhyde est isolée au moyen de l'éther et l'extrait éthéré est soumis à la distillation fractionnée. Après rectification dans le vide, on obtient l'aldéhyde *p*-cuménacétique sous la forme d'un liquide jaune pâle, doué d'une odeur pénétrante et tenace de verveine, moins fine toutefois que celle de la plante.

Elle bout sans décomposition vers 243° et à 120° sous 15 mm.

Le rendement est d'environ 30 0/0.

Analyse. — Subst., 0gr,2143; CO^2, 0gr,6390; H^2O, 0gr,1672; C 0/0, 81,3; H 0/0, 8,67. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O$: C 0/0, 81,48; H 0/0, 8,64.

On a, en outre, $d_4^{16} = 0,979$, $n_D^{16} = 1,513$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 49,8$.
Calculé pour $C^{11}H^{14}O$: $R_m = 49,7$.

L'aldéhyde *p*-cuménacétique se transforme à la longue en une huile très visqueuse.

Elle réduit immédiatement à froid le nitrate d'argent ammoniacal et colore en violet foncé la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Par contre, elle est sans action sur la liqueur de Fehling et ne donne pas la réaction de Legal.

La semicarbazone se fait bien; elle cristallise dans l'alcool en paillettes blanches miroitantes, fusibles à 181° sur le bloc Maquenne.

Peu après la présentation de ma note à l'Académie des Sciences, MM. P. Chuit et J. Bolle ont publié un mémoire (1) sur la préparation de l'aldéhyde *p*-isopropylphénylacétique et de quelques-uns de ses isomères et homologues, dans lequel ils indiquent qu'ils ont obtenu cette aldéhyde plusieurs années avant moi, en appliquant à l'aldéhyde *p*-cuminique la méthode d'Erlenmeyer et de M. Darzens. Comme ils n'ont pas rendu publique leur découverte, j'ai pu présenter l'aldéhyde *p*-cuménacétique comme un composé nouveau.

Les données de MM. Chuit et Bolle concordent avec les miennes.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 200.

sauf en ce qui concerne le point de fusion de la semicarbazone et la nature du parfum de l'aldéhyde.

Ces auteurs indiquent que le point de fusion en tube capillaire de la semicarbazone est de 172°, alors que j'ai trouvé pour le point de fusion instantanée sur le bloc Maquenne, 181°. Le manque de concordance des points de fusion est dû à la différence des procédés employés pour les déterminer. On sait que lorsqu'un corps pur ne subit aucune altération à la température où se manifeste son changement d'état, le choix de la méthode et le mode de chauffage employés pour la détermination du point de fusion sont indifférents. Il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit d'un corps facilement altérable; dans ce cas, les produits de sa décomposition viennent se mélanger à ce qui reste de matière intacte et en abaissent le point de fusion d'une quantité d'autant plus grande qu'ils sont plus abondants. Pour définir le point de fusion d'une substance qui s'altère sous l'action de la chaleur — et c'est le cas de la semicarbazone qui nous occupe — il est indispensable de préciser les circonstances dans lesquelles il a été observé, car tandis que le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne est fixe, le point de fusion observé en tube capillaire varie avec le temps de chauffe et s'abaisse d'autant plus que celui-ci a été plus rapide.

Je rappellerai, à ce propos, l'exemple classique de la phénylglucosazone dont le point de fusion est, en tube capillaire, à 205° (non corr.) d'après E. Fischer et à 230° d'après G. Bertrand, sur le bloc Maquenne.

Pour citer un exemple non moins convaincant, qui se rapporte à l'homologue inférieur de notre aldéhyde, au *p*-cuminal, j'ai trouvé dans un mémoire de K. v. Auwers (1), F. = 209-210° pour la semicarbazone soigneusement purifiée, tandis qu'elle fond instantanément sur le bloc Maquenne à 222°, comme je l'ai constaté, en accord avec Sommelet (2).

Pour MM. Chuit et Bolle, l'odeur de l'aldéhyde *p*-cuménacétique rappelle celle de l'aldéhyde *p*-cuminique, en plus agréable et plus frais, en même temps que le zeste d'orange, mais pas le parfum de la verveine. Je me range volontiers à l'appréciation de mes contradicteurs, beaucoup plus qualifiés que je ne le suis pour analyser un parfum complexe. Je ferai remarquer toutefois, par un exemple pris dans la série *p*-cyménique même, combien des spécialistes incontestés peuvent différer d'opinion dans l'appréciation de l'odeur d'un même produit :

M. A. Verley (3) et L. Bouveault (4) ont fait connaître simultanément l'aldéhyde :

$$C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ CHO & (2) \\ CH(CH^3)^2 & (4) \end{cases}$$

(1) *B. ch. G.* 1922, t. **55**, p. 3872.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1914, t. **15**, p. 443.
(3) *Bull. Soc. chim.* (3), 1897, t. **17**, p. 913.
(4) *Ibid.*, p. 912.

M. A. Verley lui attribue une odeur de verdure peu agréable, rappelant la carotte; L. Bouveault, au contraire, une odeur mixte assez agréable d'amandes amères et de citron.

Frappé de cette discordance, L. Bouveault la relève peu après en ces termes : « Je crains que les aldéhydes de M. Verley ne soient quelque peu bromées dans le noyau, comme est chlorée l'aldéhyde benzoïque du chlorure de benzyle, fait qui nuit beaucoup à son emploi en parfumerie. Ce qui me fait croire à la présence du brome, c'est l'odeur désagréable que M. Verley attribue à l'aldéhyde dérivée du cymène. Celle que j'ai préparée possède, au contraire, une odeur agréable qui rappelle à la fois le cymène et l'aldéhyde benzylique ».

M. A. Verley (1) répond à cette objection en affirmant qu'il n'a pas constaté la présence de brome dans son aldéhyde.

MM. Chuit et Bolle, qui viennent de donner un mode opératoire détaillé pour la préparation de cette aldéhyde par la méthode de Bouveault, lui attribuent une odeur rappelant celle des aldéhydes cuminique et benzoïque.

J'ai préparé à mon tour la même aldéhyde, par un procédé différent, qui me l'a fournie à l'état de pureté: par condensation de l'orthoformiate d'éthyle avec le magnésien du 2-bromo-*p*-cymène pur. Pour ce qui est de son odeur, je penche plutôt vers l'opinion de Bouveault.

Un proverbe dit qu'on ne discute pas des couleurs; l'exemple précis que je viens d'invoquer prouverait qu'il en est de même des odeurs, si la littérature sur le sujet ne l'avait déjà surabondamment démontré.

(Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.
Laboratoire de M. le doyen Chavastelon).

N° 143. — Sur quelques benzhydrylamines para-alcoxylées; par C. TORRÈS y GONZALÈS

(4.10.1925.)

Au cours de la séance du vendredi 10 juillet 1925, MM. Fourneau et Tiffeneau ont exposé en quelques mots, devant la Société chimique de France, les résultats des recherches qu'il sont effectuées en collaboration avec MM. Orékhoff, Sallé et Torrès sur les dérivés monoalcoxylés et dialcoxylés de la benzhydrylamine, dérivés qui sont tous doués de propriétés anesthésiques locales. Tout récemment dans sa thèse pour l'obtention du diplôme de Docteur en pharmacie de l'Université de Paris, M. Sallé a précisément exposé la série des recherches effectuées par lui sur quelques benzhydrylamines mono- et dialcoxylées. On y trouvera (2)

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1898, t. **19**, p. 139.
(2) Imprimerie de la Cour d'Appel, L. Marétheux, **1**, rue Cassette, Paris, 1925. Voir aussi *Journ. de Ph. et de Ch.*, 117° année (8'), 1925 t. **1**, p. 576.

un exposé des idées générales qui ont conduit MM. Tiffeneau et Fourneau à entreprendre une étude des amines à poids moléculaire élevé. Je n'y reviendrai pas et je me bornerai à donner les méthodes de préparation et les propriétés des benzhydrylamines dont j'ai été chargé de m'occuper dans les Laboratoires de M. Fourneau et de M. Tiffeneau. Elles appartiennent toutes à la série représentées par la formule suivante : $C^6H^5.CH(NH^2).C^6H^4.OR$. ($R = C^2H^5$, C^3H^7, etc...).

Tous ces corps possèdent la fonction éther-oxyde en para, M. Sallé s'étant particulièrement réservé les dérivés méta et ortho.

La plupart de ces benzhydrylamines ne sont pas connues, pas plus, du reste, que les matières premières qui servent à les obtenir et c'est en somme un domaine de la pharmacologie peu exploré. Nous n'avons trouvé dans la litterature que la benzhydrylamine simple : $C^6H^5.CH(NH^2).C^6H^5$ (1), son derivé méthoxylé : $C^6H^5.CH(NH^2).C^6H^4O.CH^3$ (2) et la phénylamine simple : $C^6H^5.CH^2.CH(NH^2).C^6H^5$ (3).

J'ai préparé en outre deux substances qui ne sont pas sans intérêt, car ce sont des dérivés de la β-phényléthylamine qui appartient, comme on le sait, à la série des corps à propriétés sympathomimétiques (phényléthylamine, tyramine, adrénaline, etc.).

Pour obtenir les amines, on commence par préparer les dérivés cétoniques correspondants dont on fait l'oxime qu'on réduit finalement par l'amalgame de sodium. Les matières premières de nos recherches appartiennent donc à la série des cetones ayant comme formule de constitution générale : $C^6H^5.CO.C^6H^4.O.R$ et dont seuls les exemplaires suivants étaient décrits : $C^6H^5.CO.C^6H^4.O.C^2H^5$ (4), $C^6H^5.CO.C^6H^4.O.C^3H^7$ (5), $C^6H^5.CO.C^6H^4.OH$ (6), $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^5$ (7), $C^6H^5.CH^2.C(N.OH).C^6H^5$ (8), $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4.O.CH^3$ (9).

On remarquera que toutes les benzhydrylamines, sauf naturellement la plus simple, contiennent un carbone asymétrique et peuvent par conséquent être dedoublees. Il était intéressant, étant données les propriétés physiologiques de ces amines, étant donné surtout que, dans la série de l'adrenaline, il y a une telle différence entre les isomères optiques, de comparer, au point de vue de leur action anesthesique locale, deux benzhydrylamines éthoxylées. La

(1) Friedel et Balsohn, *Bull. Soc. ch.* (2), t. 33, p. 587. — Goldschmidt, *D. ch. G.*, t. 19, p. 3233.

(2) Hantzsch et Kraft, *D. ch. G.*, t. 24, p. 3512.

(3) Leuckart, Janssen, *D. ch. G.*, t. 22, p. 1409. — Konowalow, *Central Bl.* (1), 1898, p. 630; *D. ch. G.*, t. 28, p. 1860; *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 77, p. 12. — Pergotti, *Gazz. chim. ital.* (2), t. 23, p. 226.

(4) L. Gattermann et Ehrhardt, *D. ch. G.*, t. 23, p. 1206. — Klages, Allendorff, *D. ch. G.*, t. 31, p. 1001.

(5) Kipper, *D. ch. G.*, t. 38, p. 2492.

(6) Dorner, *Ann. chem.*, t. 210, p. 224.

(7) Graebe et Bungener, *D. ch. G.*, t. 12, p. 1080. — R. Anschütz et W. Berns, *D. ch. G.*, t. 20, p. 1392.

(8) V. Meyer et L. Oelkers, *D. ch. G.*, t. 21, p. 1298.

(9) F. Dey, *D. ch. G.*, t. 21, p. 2456; oxime : *Ann. Chem.*, t. 355, p. 291; *Central Bl.* (2), 1907, p. 1625.

troisième partie de notre travail porte précisément sur le dédoublement de l'éthoxybenzhydrylamine qui a pu être réalisé dans les conditions décrites ci-après.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Benzhydrylamines.

Nous donnerons en détail la préparation de la para-éthoxybenzhydrylamine et, pour toutes les autres bases, nous nous bornerons aux renseignements indispensables pour leur préparation et leur caractérisation.

Préparation de l'éthoxybenzhydrylamine

$$C^6H^5.CH(NH^2).\underset{(1)}{C^6}H^4.O.\underset{(4)}{C^2}H^5.$$

Elle a été préparée par Gatterman et Eberhardt puis par Klages et Alleudorff (*Loc. cit.*).

Cétone. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 244 gr. de phénétol, 280 gr. de chlorure de benzoyle et 400 cc. de sulfure de carbone, le tout parfaitement desséché. Puis, par petites quantités de 2 gr., on ajoute du chlorure d'aluminium (270 gr.) fraîchement préparé et bien pulvérisé. Quand l'addition est terminée, on laisse en contact pendant 6 à 8 h. On décompose par la glace. On ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique. On extrait à l'éther. On lave, d'abord avec de l'eau puis avec de la soude étendue, puis encore une fois avec de l'eau. La solution est séchée. On distille l'éther et on purifie le résidu par distillation dans le vide. Recristallisation dans l'alcool ou le tétrachlorure de carbone.

$Eb_{15} = 215$-$225°$. — $Eb_{25} = 245$-$250°$. — F. 47-48°. — $R^t = 331$ gr.

Oxime $C^6H^5.C(=N.OH).C^6H^4.O.C^2H^5$. — On fait bouillir à reflux pendant 6 h. : 200 gr. de la cétone précédente, 100 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, 100 gr. d'acétate de soude (contenant 1 mol. d'eau) et 200 cc. d'alcool à 96°. On filtre bouillant. L'oxime cristallise par refroidissement. On essore et on la fait recristalliser dans l'alcool.

F. 135-136°. — $R^t = 75$ 0/0.

Base. — $C^6H^5.CH(NH^2).C^6H^4.O.C^2H^5$. — On dissout 50 gr. d'oxime dans l'alcool, et on ajoute à la solution, par petites quantités, 2 kilos d'amalgame de sodium à 3 0/0, en ayant soin de maintenir la réaction toujours acide par l'acide acétique. De temps en temps on ajoute de l'alcool pour dissoudre l'acétate de soude qui se précipite. On décante le mercure, on évapore l'alcool et on reprend le résidu par l'eau. On filtre après 1 heure et on traite la solution par de la soude qui met la base en liberté. On extrait à l'éther. On lave la solution avec de l'eau, on la sèche et on distille l'éther.

La base résiduelle est un liquide oleagineux, non distillable, même dans le vide. R^t : 24 gr.

Le *chlorhydrate* cristallise de l'alcool (8 parties d'alcool pour une partie de chlorhydrate), additionné d'un peu d'éther jusqu'à apparition d'un trouble. F. 229°.

Propyloxy-benzhydrylamine : $C^6H^5.CH.(NH^2).C^6H^4.O.C^3H^7$.

Pour préparer la *cétone* correspondante on suit exactement la marche du procédé décrit plus haut pour l'homologue inférieur. On prend les quantités suivantes de matières premières :

Propyloxybenzène, 30 gr. ; chlorure de benzoyle, 31 gr. ; chlorure d'aluminium, 29 gr. ; sulfure de carbone, 100 cc. On fait recristalliser la cétone dans l'alcool à 96° (une partie d'alcool, 3,5 p. de cétone). Petites lames brillantes F. à 65-66°.

Oxime $C^6H^5.C.(=N.OH).C^6H^4.O.C^3H^7$ (cétone, 17 gr. ; chlorhydrate d'hydroxylamine, 15 gr. ; acétate de sodium, 24 gr. ; alcool, q. s.). — L'oxime est recristallisé dans l'alcool. F. 104-105°.

Base $C^6H^5.CH(NH^2).C^6H^4.O.C^3H^7$. — Elle est obtenue en partant de 17 gr. d'oxime et 1 kilo d'amalgame de sodium (3 0/0). Rt en chlorhydrate = 14 gr.

Le *chlorhydrate* cristallise d'un mélange d'alcool et d'éther et fond à 220-221°.

n-Butyloxy-benzhydrylamine $C^6H^5.CH(NH^2)C^6H^4.O.C^4H^9$.

La *cétone* correspondante bout à 235-245° et fond à 38-39°.

L'*oxime* fond à 94-95°. Le *chlorhydrate* de la base (13 gr. en partant de 17 gr. d'oxime) fond à 213-214°.

Isoamyle-oxy-benzhydrylamine $C^6H^5.CH(NH^2).C^6H^4.O.C^5H^{11}$.

La *cétone* (39 gr. de chlorure de benzoyle, 45 gr. d'amyloxybenzène, 37 gr. de chlorure d'aluminium) n'a pu être obtenue cristallisée. Elle bout entre 225 et 240°. Par contre l'*oxime* après 2 cristallisations dans l'alcool à 96°, fond à 93-94°. Le *chlorhydrate* de la base fond à 224-225° (oxime 35 gr., amalgame de sodium à 3 0/0, 1500 gr.).

Phénoxy-benzhydrylamine $C^6H^5.CH(NH^2).C^6H^4.O.C^6H^5$.

La *cétone* fond à 70-71°. Rt 95 0/0 en partant de 206 gr. de chlorure de benzoyle et de 250 gr. d'oxyde de phényle.

L'*oxime* fond à 124° ; le *chlorhydrate* de la base à 218-219°.

Benzhydrylamine p-oxyacétate d'éthyle

$C^6H^5.CH(NH^2).C^6H^4.O.CH^2.CO^2.C^2H^5$.

La *cétone* correspondante s'obtient en condensant l'oxydiphénylcétone avec du chloracétate d'éthyle en présence de soude. Le phénol lui même se prépare en suivant les indications données par Döbner (*loc. cit.*), c'est-à-dire en condensant le chlorure de ben-

zoyle avec le phénol en présence de chlorure de zinc. Voici comment on opère : on chauffe 90 gr. de phénol avec 135 gr. de chlorure de benzoyle jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique; il se forme ainsi l'éther benzoïque du phénol. On ajoute alors 135 gr. de chlorure de benzoyle. On chauffe au bain d'huile à 180° et on ajoute par petites portions 30 gr. de chlorure de zinc bien sec et pulvérisé. On chauffe jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de chlorure de zinc ne donne plus lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique. On verse le mélange dans l'alcool. Il se sépare une masse cristalline qu'on fait recristalliser dans l'alcool (F. 112°) et qui est constituée par l'éther benzoïque de l'hydroxydiphénylcétone. On saponifie cet éther en le faisant bouillir avec un peu plus de la quantité calculée de potasse alcoolique. On distille l'alcool, on reprend le résidu par de l'eau. F. 134°. R^t : 25 gr.

La condensation du benzophénol avec le chloroacétate d'éthyle se fait en présence d'alcool absolu. (Benzophénol, 30 gr.; sodium, 4 gr.; alcool, 100 cc.; chloracétate d'éthyle, 20 gr.)

L'éther fond à 84-85°. R^t : 80 0/0.

L'acide correspondant : $C^6H^5.CO.C^6H^4.O.CH^2.CO^2H$, fond à 154-155°. — *Oxime* de l'éther : F. 78-79°. — *Chlorhydrate* de la base : F. 183-184°.

II. — Phénylbenzylamines.

Les phénylbenzylamines s'obtiennent de la même manière que les corps précédents; on remplace seulement dans la préparation des cétones le chlorure de benzoyle par le chlorure de phénylacétyle. Le terme le plus simple est connu (*loc. cit.*).

Diphényléthylamine $C^6H^5.CH^2.CH.(NH^2).C^6H^5$

Cétone : F. 57°. Eb. = 320-322°. Eb_{12} = 177°. — *Oxime* : F. 97-98°. — *Chlorhydrate* de la base : F. 251-252°.

p-*Méthoxyphényl-benzylamine* $C^6H^5.CH^2.CH(NH^2).C^6H^4.O.CH^3$.

La cétone et l'oxime étaient déjà connus.

Cétone : F. 77°. — *Oxime* : F. 114°. — *Chlorhydrate* de la base : F. 234-235°.

Ethoxyphényl-benzylamine $C^6H^5.CH^2.CH(NH^2).C^6H^4.O.C^2H^5$.

Cétone : F. 105-106°. — *Oxime* : F. 89-90°. — *Chlorhydrate* de la base : F. 203-204°.

III. — Dédoublement de l'éthoxy-benzhydrylamine. Ses isomères optiques.

Le dédoublement a été effectué à l'aide de l'acide bromocamphosulfonique. On prend 10gr,680 du chlorhydrate de la base $C^6H^5.CH(NH^2).C^6H^4.O.C^2H^5$; 13gr,548 de bromocamphosulfonate

d'ammoniaque, 60 cc. d'alcool absolu, 140 gr. d'eau distillée. On dissout d'abord dans l'alcool la quantité équimoléculaire de chlorhydrate de la base et du sel ammoniacal. Dans la solution alcoolique bouillante on ajoute peu à peu l'eau distillée préalablement chauffée à 60°, puis du noir animal et on filtre chaud. On laisse cristalliser lentement. Après 60 heures (température ordinaire 15-18°) la cristallisation peut être considérée comme terminée et on obtient 9g,98 d'un produit fondant à 174-175°.

On procède alors à des cristallisations successives de façon à amener le pouvoir rotatoire à un point fixe. On prend 1 gr. du sel fondant à 174-175°, 2cc,16 d'alcool absolu, 1cc,32 d'eau distillée. On chauffe, on laisse refroidir et on filtre après 10 heures. On obtient ainsi un produit fondant à 190-191°.

On en prend 1 gr. qu'on fait cristalliser dans 2cc,47 d'alcool absolu. On ajoute 1cc,38 d'eau distillée. On abandonne 70 heures à la température ordinaire. On obtient une substance fondant à 201-202°. Des cristallisations successives ne font pas augmenter le point de fusion.

On met la base en liberté en dissolvant le sel dans l'eau et en ajoutant de la soude en quantité calculée. On extrait à l'éther, etc. La base obtenue possède le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -3°,99$.

Les eaux-mères refroidies à 0° fournissent une seconde cristallisation du même produit fondant à 201-202°. Enfin, après qu'on a isolé cette substance, on obtient une nouvelle cristallisation : c'est un produit fondant à 174° qui ne possède plus de pouvoir rotatoire et qui est constitué, par conséquent, par le bromocamphosulfonate racémique.

Les dernières eaux-mères de ces deux variétés de cristaux, traitées par la soude, fournissent une base qui dévie le plan de polarisation à droite : $(\alpha)_D = +3°,37$. C'est l'inverse optique de la première mais comme elle n'est pas cristallisée il est impossible de l'obtenir tout à fait pure.

Chlorhydrate de la base dextrogyre : F. 223-224°.

Chlorhydrate de la base levogyre : F. 221-222°.

Chlorhydrate de la base racémique : F. 229-230°.

Les propriétés physiologiques des substances décrites dans ce travail ont été examinées par M. Sallé et M. Régnier; on trouvera les détails dans la thèse de M. Sallé. En général, les produits méta-alcoxylés sont 2 à 8 fois plus anesthésiques que les dérivés ortho et para et ils sont à la fois moins irritants pour les tissus. *(Journ. de Ph. et de Ch., loc. cit.)*

Quant aux trois formes optiques de l'éthoxy-benzhydrylamine leur étude physiologique n'est pas encore terminée. Un premier essai de l'anesthésie de la langue n'a pas permis de distinguer de différence appréciable.

(Laboratoire de M. E. Fourneau, Institut Pasteur
et de M. M. Tiffeneau, hôpital Boucicaut.)

N° 144. — Sur un procédé pratique de préparation de l'hydroperoxyde de benzoyle (acide perbenzoïque); par Mlle J. LÉVY et M. R. LAGRAVE.

(29.10.1925.)

On surprendrait certainement de nombreux chimistes en affirmant qu'il est facile de préparer rapidement avec un matériel extrêmement simple de l'hydroperoxyde de benzoyle $C^6H^5CO.O.OH$, produit susceptible, comme l'a montré le premier Prislesjaieff (1), de recevoir, en chimie organique de nombreuses applications, telles que : la synthèse d'oxydes d'éthylène acycliques, hydrocycliques (2), aromatiques (3), de glycols (4), d'hydrates de carbone (5), de lactones (6).

Eu fait, on ne trouve dans la littérature chimique que des indications manifestement insuffisantes en ce qui concerne la préparation de cet hydroperoxyde à partir du peroxyde de benzoyle (7) : $C^6H^5CO.O.O.COC^6H^5$.

Rappelons ici brièvement ce procédé : on fait réagir, au sein de l'éther anhydre, l'éthylate de sodium sur le peroxyde. Il se forme de l'hyperoxyde sodé et du benzoate d'éthyle :

$$C^6H^5COOOCOC^6H^5 + C^2H^5ONa = C^6H^5COOONa + C^6H^5COOC^2H^5$$

L'hydroperoxyde est ensuite libéré de son sel de sodium par l'acide sulfurique étendu ajouté en quantité calculée.

Ces deux réactions successives ont dû rebuter de nombreux chimistes, car elles sont toujours difficiles à réaliser dans de bonnes conditions, à cause notamment de l'instabilité de l'hydroperoxyde de benzoyle, facilement décomposable en présence d'eau en donnant de l'acide benzoïque. Aussi doit-on l'utiliser en solution éthérée ou chloroformique.

Pour vaincre ces difficultés et obtenir des rendements constants et élevés, divers auteurs et eu particulier MM. Hibbert et Burt (8) ont étudié de plus près la technique de cette préparation. Ils semblent attacher une importance primordiale à la quantité du solvant, à la concentration en éthylate de sodium, au mode d'acidification. Pour notre part, il nous apparaît que ce sont là des questions

(1) Prislesjaieff, *B.*, 1909, t. **42**, p. 4811; *Journ. Ch. Russe*, 1910, t. **42**, p. 1387; 1911, t. **42**, p. 609; 1912, t. **44**, p. 613.

(2) Bœseken et Derx, *Rec. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1922, t. **41**, p. 330; Bœseken et Blumberger, *Rec. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1925, t. **44**, p. 90.

(3) Tiffeneau, Orékhoff et Mlle J. Lévy, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 977; Mlle J. Lévy et R. Lagrave, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1033.

(4) Nametkin, *Journ. Ch. Russe*, 1924, t. **55**, p. 517.

(5) Bergman, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 440.

(6) Kötz et Hoffmann, *Journ. prakt. Chem.*, 1925, t. **110**, p. 111.

(7) Bæyer et Villiger, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 1569; Prislesjaieff, *loc. cit.*; Bœseken et Derx, *loc. cit.*

(8) Hilbert et Burt, *Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2240.

secondaires, et nous sommes parvenus assez facilement à les résoudre.

Par contre la question de la nature du solvant a retenu plus particulièrement notre attention. Tous les auteurs se sont accordé jusqu'ici à employer l'éther que l'on refroidit à — 5°, ou même — 8°, en été. Or, si l'éther dissout assez bien le peroxyde de benzoyle à la température ordinaire, il n'en est plus de même entre — 5° et — 8° : le peroxyde se précipite alors en partie sous forme de gros cristaux qu'on retrouve le plus souvent inattaqués à la fin de la réaction, même en utilisant une vigoureuse agitation mécanique. En outre, il n'est guère commode d'opérer avec un gros excès d'éther.

C'est ainsi que nous avons été conduits à modifier la nature du solvant, et notre choix s'est fixé sur le toluène, qui dissout bien le peroxyde de benzoyle, même à basse température.

Il nous reste maintenant à décrire en détail la marche d'uue opération telle que nous la pratiquons couramment.

En général, nous prenons 20 gr. de peroxyde de benzoyle par essai, mais cette quantité peut être doublée saus qu'il en résulte d'inconvénients pour les rendements.

Voici d'ailleurs un tableau donnant le résumé de quelques essais pris au hasard.

Poids de peroxyde de benzoyle	Volume total de la solution chloroformique prête à être utilisée	Poids d'oxygène actif disponible	Rendement pratique
gr	cc	gr	0/0
20	204	1,07	80
20	247	1,13	86
20	227	1,15	87
20	295	1,17	88
30	310	1,85	93
39	405	2,55	88

Nous entendons par « oxygène actif » l'oxygène que l'hydroperoxyde est susceptible de céder en passant à l'état d'acide benzoïque selon l'équation :

$$C^6H^5CO.O.OH = C^6H^5CO^2H + O$$

Marche de l'opération. — Dans un ballon de 1 litre en verre mince on dissout 20 gr. de peroxyde de benzoyle pur (P. F. 104°) sec et finement pulvérisé, dans 300 cc. environ de toluène sec, puis on entoure le ballon de glace pilée et de sel. On attend que la température de la solution soit inférieure à — 5°. A ce moment, on constate généralement qu'un peu de peroxyde de benzoyle non dissous produit un trouble dans le fond du ballon. Il n'y a pas lieu de s'en inquiéter. On monte alors sur le ballon une ampoule à brôme dans

laquelle on verse une solution d'éthylate de sodium à 10 0/0 préparée à l'avance suivant la formule : Na = 4 gr. Alcool absolu : 85 cc. (c'est-à-dire un peu plus que la quantité théorique) et refroidie à 0°. On laisse tomber l'éthylate de Na dans le ballon tout en agitant fortement. Cette opération ne doit pas durer plus de 4 ou 5 minutes. Le liquide blanchit et s'épaissit notablement par suite de la formation d'hydroperoxyde sodé. Dès que l'éthylate de Na est versé, on dissout l'hydroperoxyde sodé avec 350 à 400 cc. d'eau glacée qu'on laisse couler dans le ballon, sans cesser de l'agiter et de le maintenir dans le mélange réfrigérant. La solution redevient limpide, bien que le toluène ait tendance à la troubler en formant une émulsion. Lorsqu'il ne reste plus de trace d'hydroperoxyde sodé, ce dont on s'assure en constatant qu'un léger excès d'eau glacée n'amène aucune clarification nouvelle, on décante le toluène qui surnage dans une ampoule refroidie préalablement, on reprend la solution aqueuse par l'éther, qui absorbe le benzoate d'éthyle, on décante l'éther et on replace la portion la plus dense dans le ballon initial entouré du mélange réfrigérant. On doit observer un liquide parfaitement limpide et absolument exempt de peroxyde de benzoyle n'ayant pas été attaqué. On laisse refroidir quelques instants, puis on verse au moyen de l'ampoule à brôme, la solution sulfurique suivante, refroidie à 0° :

SO^4H^2 à 66° Bé	9 gr.
Eau	90 cc.

(Léger excès par rapport à la quantité théorique).

La solution se trouble et blanchit par suite de la mise en liberté de l'hydroperoxyde. On verse à la même cadence que pour l'éthylate de Na sans cesser d'agiter fortement. Quand tout l'acide est versé, le trouble persiste, mais aucun produit solide ne doit apparaître. De même, on ne doit observer aucun dégagement gazeux (réfrigération insuffisante). L'hydroperoxyde apparaît sous forme d'une huile épaisse. On verse ensuite dans l'ampoule à décanter et on épuise deux fois avec environ 100 cc. de chloroforme refroidi qui absorbe l'hydroperoxyde formé. On recueille le chloroforme dans une éprouvette graduée, on note le volume puis on verse dans un flacon soigneusement séché et contenant du sulfate de soude.

On obtient ainsi de 200 à 230 cc. de produit prêt pour l'emploi. Les solutions éthérées d'hydroperoxyde sont aussi stables que les solutions chloroformiques, mais dans le cadre de nos recherches, elles se sont révélées notablement moins actives et certaines oxydations en milieu éthéré ont du être achevées à la température de 30°.

Dosage de l'O actif. — L'équation $C^6H^5CO.O.OH + 2KI + HCl = C^6H^5CO^2K + 2I + KCl + H^2O$ montre que 16 gr. d'oxygène actif correspondent à 2×127 gr. d'iode. Supposons pour plus de simplicité qu'on dispose d'une solution d'hyposulfite de Na exactement décinormale. 1 cc. de cette solution correspond à 0gr,008 d'oxygène actif. Soit V le volume total de la solution chloroformique d'hydroperoxyde de benzoyle préparée. On peut titrer 0cc,5 de cette

solution qu'on verse dans un vase contenant un excès de KI en solution à 10 0/0 et quelques gouttes d'HCl étendu.

On constate que *n*cc. d'hyposulfite normal suffisent pour absorber l'iode mis en liberté.

Le poids d'oxygène actif cherché est donc :

$$p = nV \times \frac{0,0008}{0,5}, \qquad \text{soit } p = \frac{nV}{625}$$

Au cas où la solution titrée d'hyposulfite n'est pas exactement décinormale, il suffit de corriger cette formule par l'adjonction d'un coefficient convenable.

Conditions de l'oxydation d'un dérivé éthylénique. — La solution chloroformique d'hydroperoxyde de benzoyle soigneusement séchée et titrée peut être conservée quelques jours. Cependant, son titre s'abaisse quelque peu surtout si elle est fortement concentrée. On ajoute peu à peu et en agitant à une solution chloroformique du carbure éthylénique refroidie à 0°, un petit excès de solution chloroformique d'hydroperoxyde et on laisse le mélange en contact. Quand l'oxydation est terminée on traite le mélange par une solution de soude au 1/10. On sèche la solution chloroformique décantée d'où l'on isole l'oxyde formé.

Laboratoire de M. Tiffeneau, Faculté des Sciences P. C. N.

N° 145. — Sur l'α-naphtylpropine vrai; par MM. L. BERT et P. Ch. DORIER.

(13.11.1925.)

L'un de nous a fait connaître dernièrement (1) une méthode générale de synthèse de dérivés ω-chlorallylés cycliques et par eux de carbures acétyléniques vrais, qui consiste à enlever au moyen de l'amidure de sodium une molécule d'acide chlorhydrique au dérivé ω-chlorallylé obtenu en condensant le dichloro-1.3-propène avec une combinaison organomagnésienne mixte RMgX à radical R cyclique.

Appliquée au bromobenzène et à ses homologues, cette méthode nous a fourni, avec d'excellents rendements, le phénylpropine vrai et ses homologues (2).

Appliquée à l'α-bromonaphtalène, elle nous a donné, avec la même facilité, l'α.ω-chlorallylnaphtalène (I) et par lui, l'α-naphtylpropine vrai (II).

(I) $CH^2{-}CH{=}CHCl$ (II) $CH^2{-}C{\equiv}CH$

(1) L. Bert, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 879, et *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1504.

(2) L. Bert, P. Ch. Dorier et R. Lamy, *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 555.

α.ω-Chlorallylnaphtalène.

A la solution éthérée du bromure d'α-naphtylmagnésium préparée avec : Mg 24 gr., α-bromonaphtalène 207 gr., éther anhydre 300 gr., on ajoute 500 cc. de toluène pur et sec, on distille l'éther non combiné au bain-marie bouillant, on divise par agitation mécanique violente la combinaison organomagnésienne mixte devenue insoluble, puis on ajoute goutte à goutte $0^{mol},75$ de dichloro-1.3-propène à la masse maintenue à 100° environ. La condensation s'effectue avec vivacité comme à l'ordinaire. On jette sur de la glace pilée, on acidifie, on décante la couche toluénique, on lave à l'eau, on sèche et l'on fractionne sous pression réduite. On isole ainsi facilement le dérivé ω-chlorallylé cherché, sous la forme d'une huile jaune pâle, faiblement odorante. qui bout à 170° (corr.) sous 14 mm.

On y a trouvé 17,18 0/0 de chlore, théorie 17,60.

Les constantes sont :

$$d_4^0 = 1,196 \qquad d_4^{13} = 1,185 \qquad n_D^{13} = 1,632$$

$$\text{d'où :} \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{d} = 60,95 \qquad R_m \text{ théorique} = 59,90$$

Le rendement en produit pur est de 50 0/0 de la théorie.

α-Naphtylpropine vrai.

On met en suspension, par agitation mécanique, dans 500 cc. de xylène sec, $2^{mol},5$ d'amidure de sodium pur, finement pulvérisé à l'abri de l'air. On porte et l'on maintient à 120°. On ajoute lentement goutte à goutte 1 mol. d'α.ω-chlorallylnaphtalène.

Il se dégage régulièrement du gaz ammoniac, et l'α-naphtylpropine vrai qui prend naissance forme avec l'amidure de sodium en excès une combinaison solide colorée en rouge cinabre. On chasse le xylène par distillation sous pression réduite, à 100°, puis on détruit par l'eau glacée et acidulée la combinaison solide résiduelle. On isole le carbure vrai par fractionnement sous pression réduite : il passe vers 160° sous 22 mm. et il reste dans le ballon à distiller un goudron qui se prend par refroidissement en une résine brun-rouge foncé, aisément pulvérisable entre les doigts.

Le rendement en carbure vrai atteint 50 0/0 de la théorie.

L'α-naphtylpropine vrai, régénéré par l'acide chlorhydrique concentré du précipité cuivreux jaune verdâtre qu'il donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal, se présente sous la forme d'un liquide peu mobile, jaune très clair, possédant l'aptitude à mousser par agitation et l'odeur spéciale et tenace que nous avons reconnues au phénylpropine vrai et à ses homologues.

On y a trouvé C 0/0, 94,09; H, 6,12; la théorie voudrait 93,93 et 6,07.

Les constantes sont :

$$Eb_{15} = 154^{\circ} \text{ (corr.)} \qquad d_4^0 = 1,066 \qquad d_4^{13} = 1,056 \qquad n_D^{13} = 1,630$$

d'où : $\dfrac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \dfrac{M}{d} = 55,93$ $\qquad R_m$ théorique $= 53,49$

L'α-naphtylpropine vrai donne avec le nitrate d'argent alcoolique un précipité blanc de formule $C^{13}H^{9}AgNO^{3}Ag$.

L'α,ω-chlorallylnaphtalène et surtout l'α-naphtylpropine possèdent la forte exaltation de la réfraction moléculaire déjà signalée pour d'autres composés naphtaléniques.

L'α-naphtylpropine vrai est, à notre connaissance, le premier carbure acétylénique naphtalénique à triple liaison susceptible de migrer que l'on ait décrit jusqu'ici.

(Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Laboratoire de M. le doyen Chavastelon.)

N° 146. — Sur les acides α et β-naphtoxyméthylacétiques, leurs dérivés mono-nitrés et isomères optiques; par M. Ernest FOURNEAU et BALACEANO.

(4.10.1925.)

Introduction.

Dans deux mémoires parus en 1922 et 1923 (1) l'un de nous, en collaboration avec M. Sandulesco, a fait connaître les conditions de dédoublement de l'acide phénoxypropionique et de ses dérivés ortho, méta, et para-nitrés.

Le but principal de ce travail était d'étudier l'influence qu'exercent sur l'intensité du pouvoir rotatoire, l'introduction de fonctions nouvelles dans le noyau aromatique, et la place de ces fonctions.

En outre, on a cherché à préparer avec commodité et dans des conditions peu onéreuses des acides stables, susceptibles d'être utilisés pour le dédoublement de certaines substances organiques possédant un atome de carbone asymétrique et doués d'une grande activité pharmacodynamique.

Depuis l'époque où Pasteur, au cours de ses admirables travaux sur les conditions de vie des microorganismes, a fait connaître le rôle de l'isomérie optique dans les processus chimiques de la vie cellulaire, nos connaissances sur ce sujet sont restées assez limitées.

Toutefois de nouvelles acquisitions ont permis d'étendre à la pharmacodynamie et à la chimie thérapeutique les découvertes de Pasteur.

Si le *Penicillium Glaucum* introduit dans une solution d'acide tartrique racémique, se nourrit de l'isomère droit et laisse intact

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 31, p. 988; 1923, t. 33, p. 459.

l'isomère gauche, des cellules plus hautement différenciées, réagissent différemment suivant qu'on les met en présence d'adrénaline gauche ou droite, la première exerçant par exemple une action vasomotrice quinze fois plus forte que la seconde modification.

Mais l'adrénaline elle-même est une substance normale de l'économie et il est d'un grand intérêt, tant théorique que pratique, de connaître comment l'organisme se comporte vis-à-vis des isomères optiques et de certains médicaments de synthèse.

Beaucoup de ces substances, en particulier les anesthésiques locaux, douées d'action pharmacodynamique intense, possèdent des fonctions aminées et alcooliques, le succès de leur dédoublement est lié au choix d'un acide fortement asymétrique, résistant aux réactifs chimiques, ne possédant pas de groupements alcooliques ou de fonctions halogénées labiles, donnant enfin des éthers et des sels à point de fusion élevé et susceptibles de cristalliser avec aisance.

Les acides phénoxypropioniques remplissent assez bien ces conditions: ils sont en particulier facilement transformables en chlorures d'acides; ce qui n'est pas le cas pour les acides à fonction alcoolique, mais les sels ne fondent pas assez haut.

Il nous a paru intéressant d'étendre à la série naphtalénique les recherches déjà poursuivies dans la série benzénique, les acides naphtoxyméthylacétiques paraissant convenir particulièrement pour atteindre le but proposé, en raison de la facilité avec laquelle ils cristallisent, de leur point de fusion élevé et de leur tendance à donner des sels bien cristallisés.

Nous avons limité notre étude aux acides α et β naphtoxyméthylacétiques ainsi qu'à leur dérivés mononitrés.

Le dédoublement de ces acides a été effectué à l'aide de la cinchonine qui nous a donné d'excellents résultats.

Les acides α droit et β gauche ont été obtenus à l'état pur, le premier après une seule cristallisation du sel, le second après la deuxième cristallisation.

Les isomères optiques α gauche et β droit contenus dans les eaux mères, recristallisés dans l'alcool dilué donnent d'emblée leur pouvoir rotatoire maximum.

Les dérivés mononitrés des acides α et β naphtoxyméthylacétiques n'étaient pas encore connus. Nous avons préparé l'acide 4-nitro-1-naphtoxyméthylacétique et 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétique ainsi que leurs éthers éthyliques, leurs amides et anilides.

Ensuite, par nitration directe des antipodes optiques, nous avons obtenu les acides actifs mononitrés qui nous ont permis, en passant par leurs chlorures, de préparer les éthers, les amides et anilides nitrés.

A cette occasion *avons remarqué de curieux changements de signe dans la série* β, alors que dans la série α tout se passe normalement; les recherches que nous sommes en train de poursuivre nous diront si nous avons là un exemple d'une transposition rappelant celle qui a été décrite par Walden.

En ce qui concerne l'exposé de ce travail, nous décrirons dans la première partie les acides simples et nitrés racéniques, ainsi que

leurs dérivés; dans la deuxième partie, nous exposerons le dédoublement des acides α et β naphtoxyméthylacétiques et la nitration des isomères optiques.

I. — Les acides α et β naphtoxyméthylacétiques et leurs dérivés racémiques.

Acide α-naphtoxyméthylacétique

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad CH^3 \\ \qquad\qquad | \\ C^{10}H^7\text{-O-CH-COOH} \end{array}.$$

L'acide α-naphtoxyméthylacétique (1) a été préparé pour la première fois par Bischoff au cours d'une étude sur la condensation du naphtolate de soude avec les éthers α-bromés des acides gras.

Bischoff s'était borné à préparer des éthers éthyliques des acides naphtoxypropionique, butyrique, isobutyrique, valérianique, isovalérianique, qui, par saponification donnent les acides correspondants.

Après avoir préparé au cours de ce travail les amides et les anilides des acides α et β-naphtoxyméthylacétiques actifs, il nous a paru intéressant d'avoir sous la main les mêmes dérivés des acides racémiques.

Pour obtenir cet acide, l'auteur condensait l'α-naphtolate de soude avec l'α-bromopropionate d'éthyle et saponifiait ensuite l'éther ainsi préparé.

Nous avons suivi exactement les conditions données par Bischoff et avons obtenu avec un rendement de 85 0/0 l'acide cherché, dont le point de fusion 152°,3 correspond à celui indiqué.

α-Naphtoxyméthylacétate d'éthyle

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad CH^3 \\ \qquad\qquad | \\ C^{10}H^7\text{-O-CH-COOC}^2H^5 \end{array}.$$

— Préparé par Bischoff pour la première fois (*loc. cit.*) est une huile jaune clair. Eb. 205° sous 22 mm.

α-Naphtoxyméthylacétamide

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad CH^3 \\ \qquad\qquad | \\ C^{10}H^7\text{-O-CH-CO-NH}^2 \end{array}.$$

Nous avons obtenu ce corps par l'intermédiaire du chlorure d'acide, préparé lui-même en chauffant l'acide au bain-marie pendant une heure avec un excès de chlorure de thionyle qu'on chasse ensuite dans le vide. Le chlorure d'acide est très instable, et se décompose facilement au contact de l'air humide.

On le dissout dans l'éther anhydre et on ajoute en refroidissant un excès d'ammoniaque. L'amide qui est insoluble se sépare. On

(1) Bischoff, *D. ch. G.*, 1900, t. 38, p. 1386. — Il lui a assigné, à cause de son mode de formation, le nom d'acide α-naphtoxy-α-propionique, sous lequel il est connu dans la littérature chimique. Il nous a paru plus logique de l'appeler : acide α-naphtoxyméthylacétique, terme que nous avons adopté dans le cours de notre travail afin de le différencier de l'acide naphtoxypropionique normal, non encore décrit.

essore le précipité, on le lave à l'eau et on le fait cristalliser dans de l'alcool dilué.

Fines aiguilles blanches fondant à 152° (l'acide fond à 153°). Soluble dans l'alcool, l'acétone, le benzène, le chloroforme, très peu dans l'éther et l'éther de pétrole.

L'ébullition prolongée avec de la potasse alcoolique régénère l'acide initial.

α-*Naphtoxyméthylacétanilide* $C^{10}H^7\text{-}O\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C^6H^5$. — Préparé en traitant en milieu éthéré le chlorure de l'acide avec 2 molécules d'aniline.

Peu soluble dans l'alcool froid, soluble à chaud : soluble dans l'acétone et le chloroforme; insoluble dans l'éther.

Par cristallisation dans l'alcool on l'obtient sous forme de lamelles blanches brillantes, fondant à 173°. L'ébullition avec de la potasse alcoolique prolongée pendant deux heures régénère initial.

Acide β-*naphtoxyméthylacétique* $C^{10}H^7\text{-}O\text{-}CH(CH^3)\text{-}COOH$. — Il a été préparé par Bischoff de la même manière que son isomère α *(loc. cit.)*. Pour l'obtenir nous avons suivi les indications de l'auteur. Il cristallise dans le benzène sous forme de prismes blancs qui fondent à 108°.

Son éther éthylique est cristallisé et fond vers 52°.

β-*Naphtoxyméthylacétamide* $C^{10}H^7\text{-}O\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}NH^2$. — On la prépare en passant par le chlorure d'acide qu'on traite par l'ammoniaque en milieu éthéré.

Cristallisée dans l'alcool, elle se présente sous forme de fines aiguilles blanches, solubles dans l'acétone, le benzène, le chloroforme; insolubles dans l'éther et l'éther de pétrole. P.F. 169°.

II. — Nitration des acides α et β-naphtoxyméthylacétiques

I. — *Nitration de l'acide* α-*naphtoxyméthylacétique*.

Avant d'essayer la nitration directe nous avons pensé qu'il serait possible de condenser les sels de soude des α-nitronaphtols, ortho et para, avec l'α-bromopropionate d'éthyle.

$$C^{10}H^6\begin{cases} O\,Na_{(1)} & Br\text{-}CH(CH^3)\text{-}COOC^2H^5 \\ NO^2_{(2)} \end{cases}$$

$$C^{10}H^6\begin{cases} O\,Na_{(1)} & Br\text{-}CH(CH^3)\text{-}COOC^2H^5 \\ NO^2_{(4)} \end{cases}$$

Les essais effectués dans ce sens n'ont pas donné les résultats attendus. Les sels des nitronaphtols-α sont extrêmement peu solubles dans les solvants organiques et l'éther α-bromopropionique après 12 heures de chauffage au bain d'huile à 160° n'avait subi aucune attaque. En dissolvant le 4-nitro-1-naphtolate de soude dans un grand excès d'alcool butylique et en employant dix fois la quantité calculée d'éther bromopropionique, après un chauffage prolongé au bain d'huile, on obtient une petite quantité d'un éther fondant à 60°, qui nous a permis d'identifier l'acide obtenu plus tard par nitration directe.

La condensation du 2-nitro-1-naphtol a été tentée dans les mêmes conditions et n'a donné aucun résultat.

Comme la réaction entre le sel de soude du 1-nitro-naphtol-2 se fait normalement quand on se place dans les conditions précédentes, il est vraisemblable que nous nous trouvons en présence d'un cas d'empêchement stérique. En effet, le groupement NO^2 est en ortho par rapport à l'α et le carbone 8 appartenant au second noyau peut être assimilé à une seconde substitution en ortho (1).

R OH R R OH C

On sait que dans la série benzénique une double substitution en ortho favorise souvent le phénomène connu sous le nom « d'empêchement stérique » (2).

Dans la série β où l'empêchement stérique n'entre pas en jeu la réaction devrait être possible, l'expérience a pleinement confirmé cette supposition.

Pour préparer les nitronaphtols 4-1, 2-1 et 1-2, employés au cours de ce travail, nous nous sommes inspirés des méthodes décrites par Andreoni et Biedermann (3) et P. Jacobson (4) que nous avons modifiées dans une assez large mesure.

On part des α et β-naphtylamines qu'on acétyle et qu'on nitre. En faisant bouillir les nitroacétnaphtalides ainsi obtenues avec de la soude diluée, on remplace le groupement $NHCOCH^3$ par ONa et on obtient ainsi les sels de soude des nitronaphtols correspondants.

Nous avons opéré de la manière suivante : on fait bouillir l'α-naphtylamine avec un petit excès d'anhydride acétique pendant 3/4 d'heure. Pour accélérer la réaction, il est bon d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Le produit de la réaction est essoré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'alcool dilué. L'α-acétnaphtalide fond à 159°. On délaye 9gr,25 de cette substance bien pulvérisée dans 30 centimètres cubes d'acide

(1) Victor Meyer, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 183.
(2) Stewart, *Stereochemistry*, p. 184.
(3) Andreoni et Biedermann, *D. ch. G.*, 1873, t. **6**, p. 342.
(4) P. Jacobsohn, *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 805.

acétique et on nitre à 0° avec 2^cc^,5 d'acide azotique (de densité 1,490) dilué dans 17^cc^,5 d'acide acétique. On abandonne pendant 6 heures à la température du laboratoire et on verse sur de la glace pilée. Le dérivé nitré qui se sépare à l'état solide est essoré et lavé à l'eau.

On met ce dernier en suspension dans 500 cc. de soude 1/2 *n* et on fait bouillir jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque. On décolore la solution par du noir animal, on filtre et, après avoir refroidi à 0°, on précipite les nitronaphtols par de l'acide chlorhydrique dilué.

Pour les séparer, on fait cristalliser le produit brut dans 100 cc. d'alcool absolu. Le 2-nitronaphtol-1 qui est peu soluble à froid, cristallise à l'état pur sous forme de jolies aiguilles jaune d'or, fondant à 128°.

Le 4-nitronaphtol-1 qui, au contraire, est très soluble dans l'alcool reste en solution; on le précipite par de l'eau froide. Pour l'avoir à l'état cristallisé on le dissout à chaud dans du benzène; il se sépare par refroidissement sous forme d'aiguilles jaune foncé fondant à 164°. On obtient ainsi 25 0/0 de 2-uitronaphtol-1 et 50 0/0 de 4-nitronaphtol-1.

En traitant dans les mêmes conditions la β-naphtylamine, on obtient un seul isomère, le 1-nitronaphtol-2 qui fond à 103°. Les rendements atteignent 65 0/0.

La nitration de l'acide α-naphtoxyméthylacétique par le mélange sulfonitrique est probablement accompagnée d'une oxydation profonde, car les essais effectués même à — 5° ont conduit à la résinification du corps.

Par contre elle peut être réalisée dans des bonnes conditions si on l'effectue en milieu acétique en utilisant la quantité calculée d'acide azotique concentré. On obtient ainsi un seul isomère, le dérivé para avec un rendement de 70 0/0.

On a déterminé la position du groupe NO^2 en préparant l'éther éthylique de l'acide nitré. Ce corps était identique avec celui obtenu en condensant l'α-bromopropionate d'éthyle avec le 4-nitro-1-naphtol.

Mode opératoire. — On dissout 13^gr^,2 (1/5 mol.) d'acide α-naphtoxyméthylacétique purifié, dans 60 cc. d'acide acétique. On refroidit et on ajoute goutte à goutte la quantité calculée (10 cc.) d'acide nitrique de densité 1,490 étendu de 50 cc. d'acide acétique. On opère à — 1°. Pas d'élévation notable de température.

On laisse reposer à la température ordinaire pendant 12 heures. On verse ensuite sur de la glace pilée, on essore le précipité qui se sépare et on lave à l'eau.

Acide 4-nitro-1-naphtoxyméthylacétique $\begin{array}{l} C^{10}H^6\text{-O-CH-COOH} \\ \;/ \qquad\quad | \\ NO^2 \qquad CH^3 \end{array}$. —

Par cristallisation dans l'acide acétique dilué on l'obtient sous forme de lamelles brillantes jaune clair fondant à 174°.

Il est très soluble dans l'acétone, soluble dans l'éther acétique, dans les alcools méthylique et éthylique; peu soluble dans l'éther,

le toluène, le xylène et le chloroforme; insoluble dans le benzène et l'éther de pétrole.

Dosage du groupement NO^2 *par le chlorure d'étain.* — Pour 0,215 substance : Calculé, 0,0616. — Trouvé, 0,0496.

Dosage volumétrique. — Pour 0,212 substance : P. M. calculé, 261. — P. M. trouvé, 258.

L'obtention d'un seul isomère dans la série naphtalénique, surtout quand il s'agit de l'acide α dont les deux positions ortho et para restent libres, nous a paru assez surprenante. N'ayant pas réussi à retirer des eaux-mères le deuxième isomère attendu, nous avons essayé de modifier les conditions de la nitration en faisant varier soit la température, soit la concentration du mélange nitrant. Ces divers essais nous conduisirent toujours à l'acide para seul.

Nous avons ensuite bloqué la fonction acide, mais la nitration de l'α-naphtoxyméthylacétate d'éthyle en milieu acétique a provoqué une résinification totale du produit.

La nitration à chaud en présence d'acide azotique aqueux, conduit également au dérivé para. Cette dernière méthode qui donne de bons résultats, doit être conduite avec précaution et il faut ne mettre en œuvre que de petites quantités de matière ne dépassant pas quelques grammes.

Nous avons opéré de la manière suivante :

On met en suspension $6^{gr},5$ d'acide dans le double de la quantité calculée d'acide nitrique à 10 0/0. On chauffe doucement au bain-marie jusqu'à 80°. Le produit change d'aspect à mesure que la température s'élève et prend finalement une coloration jaune rouge. On laisse refroidir, on essore, on lave à l'eau. Le produit sec recristallisé dans l'acide acétique est identique à l'acide 4-nitro-1-naphtoxyméthylacétique préparé antérieurement.

Pour écarter l'hypothèse suivant laquelle les dérivés ortho et para pourraient avoir les mêmes propriétés physiques, nous avons réduit le produit brut de la nitration. Le dérivé ortho devait, dans ces conditions, se cycliser et engendrer une morpholone :

```
            CH³
             |
        ,NH-CO
C¹⁰H⁶<       |
        `C — CH
```

Or le produit de réduction, entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué ne renfermait que l'acide para-aminé pur.

Comme on le voit, l'obtention de l'acide ortho nitré paraît assez difficile. On pourrait peut-être la réaliser en mettant à profit la curieuse propriété que possède le nitrate d'acétyle d'orienter la nitration en ortho par rapport aux fonctions éther oxydes phénoliques (1).

(1) PICTET et KHOTINSKI, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 1163.

4-Nitro-1-naphtoxyméthylacétate de méthyle :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}O-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-COOCH^3 & (1)\\ NO^2 & (4)\end{cases}$$

Cet éther a été obtenu en traitant en milieu éthéré le chlorure de l'acide correspondant par l'alcool méthylique. Après cristallisation dans l'alcool, il se présente sous forme de belles aiguilles jaunes d'or (F. 98°).

Il est soluble dans les solvants organiques ordinaires, peu soluble toutefois dans l'alcool froid. Saponifié par de la soude alcoolique il régénère l'acide primitif.

4-Nitro-1-naphtoxyméthylacétate d'éthyle. — Cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunes fondant à 60°.

Soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, et insoluble dans l'éther de pétrole.

Ce corps est identique à celui qu'on obtient en condensant le sel de soude du 4-nitronaphtol-1 avec l'éther α-bromopropionique :

4-Nitro-1-naphtoxyméthylacétamide :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}O-\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{CH}}-CO-NH^2 & (1)\\ NO^2 & (4)\end{cases}$$

Cette amide a été obtenue par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de l'acide correspondant en milieu éthéré. On la fait cristalliser dans de l'alcool. Elle se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, très fines, fondant vers 201-202°; solubles dans l'acétone, l'éther acétique, le chloroforme et l'acide acétique ; peu solubles à froid dans les alcools éthylique et méthylique ; insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole, peu soluble dans le benzène et le toluène. L'ébullition prolongée avec la soude alcoolique fournit l'acide initial :

4-Nitro-1-naphtoxyméthylacétanilide :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}O-\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{CH}}-CO-NH-C^6H^5 & (1)\\ NO^2 & \end{cases}$$

Préparée en traitant en milieu éthéré le chlorure de l'acide correspondant avec deux molécules d'aniline.

En la faisant cristalliser dans l'alcool, on l'obtient sous forme d'aiguilles brillantes, jaune clair, fondant à 186°.

Elle est soluble dans l'acétone, l'acide acétique, le chloroforme et l'éther acétique, peu soluble dans le benzène et l'alcool méthylique ; insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

Réduction de l'acide 4-nitro-1-naphtoxyméthylacétique. — La méthode qui nous a donné les meilleurs résultats est celle où l'on emploie l'étain et l'acide chlorhydrique.

On met dans un ballon 23 gr. d'acide bien pulvérisé et 23 gr. d'étain en grenailles. On ajoute 100 centimètres cubes d'eau ; on chauffe un peu et on introduit par petites fractions 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

La réduction commence aussitôt. Au bout d'une 1/2 heure toute la substance est entrée en solution.

On filtre à chaud, car le chlorostannate de l'acide aminé est peu soluble et se sépare à l'état solide. On étend la solution à 2 litres avec de l'eau tiède et on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré.

On filtre, on concentre dans le vide. Le chlorhydrate cristallise. On l'essore, on le fait recristalliser dans de l'acide chlorhydrique dilué.

Lamelles blanches brillantes qui se colorent à l'air.

Peu soluble dans l'eau, ce chlorhydrate se décompose facilement par chauffage. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans le benzène, l'éther de pétrole et le chloroforme :

Acide 4-amino-1-naphtoxyméthylacétique :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases} O\text{-}\underset{\displaystyle CH^{3}}{CH}\text{-}COOH & (1) \\ NH^{2} & (4) \end{cases}$$

Pour avoir l'acide aminé libre, on le précipite de la solution de son chlorhydrate par la quantité théorique de la soude normale.

Peu soluble dans l'éther, le benzène, l'éther de pétrole, l'acétone, et le chloroforme. On le fait cristalliser dans l'alcool. Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches, qui au contact de l'air se colorent en violet foncé.

Cet acide fond vers 248-250° en se décomposant.

II. — *Nitration de l'acide β-naphtoxyméthylacétique.*

La nitration directe de l'acide β-naphtoxyméthylacétique nous a conduit à un acide nitré fondant à 193°.

En condensant le sel de soude du 1-nitronaphtol-2- avec l'éther α-bromopropionique, on obtient un éther nitré qui par saponification donne le même acide fondant à 193°. Contrairement à ce qui se passe dans la série α cette dernière réaction donne d'assez bons rendements.

Si on nitre en milieu acétique l'éther éthylique de l'acide β-naphtoxyméthylacétique, on obtient un corps identique à celui préparé

en partant du 1-nitro-naphtol-2-. Cette opération n'avait pas donn de résultats dans la série α.

Enfin il convient de mentionner que les essais de nitration par l'acide azotique à 10 0/0 sont restés infructueux dans la série β-naphtoxyméthylacétique.

L'acide nitré ainsi réduit fournit un acide qui se ferme en donnant la naphto-α-méthyl-β-morpholone, ce qui démontre une fois de plus que le groupe nitré est situé en ortho par rapport à la fonction acide.

On n'a pas pu isoler d'autre isomère du produit brut de la nitration directe. Le fait est en partie explicable, la position para n'étant pas libre dans la série β. En comparant la façon dont se comportent les deux acides isomères α et β vis-à-vis des agents de nitration, on note des différences assez marquées. La position para paraît être plus favorisée que l'ortho.

a) *Condensation du 1-nitronaphtol-2 avec l'α-bromopropionate d'éthyle.* — On dissout le nitronaphtol dans de l'alcool à 100° et on ajoute la quantité équimoléculaire d'éthylate de sodium. Le sel de soude, très peu soluble dans l'alcool absolu se précipite. On l'essore, on le pulvérise finement dans un mortier et on le chauffe au bain d'huile à 160° avec 2 molécules d'éther α-bromopropionique.

Le précipité caractéristique de bromure de sodium ne tarde pas à apparaître. Après 6 heures la réaction est terminée. On extrait à l'éther, on lave au carbonate de soude, puis on chasse l'éther :

Acide 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétique :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases} NO^{2} & (1) \\ O\text{-}CH\text{-}COOH & (2) \\ \quad\;\; | & \\ \quad\; CH^{3} & \end{cases}$$

La saponification de cet éther donne l'acide nitré correspondant avec un rendement de 60 0/0. Après cristallisation dans l'alcool à 50 0/0 il forme de superbes aiguilles jaune d'or fondant à 193° et qui s'altèrent à la lumière.

Il est soluble dans l'acétone, l'acide acétique, l'alcool méthylique; peu soluble dans l'éther et insoluble dans le benzène, l'éther de pétrole et le chloroforme :

Dosage du groupement NO^2 par le chlorure d'étain. — Pour 0,215 substance : Calculé, 0,00516. — Trouvé, 0,00504.

Dosage volumétrique. — Pour 0,207 substance : P. M. calculé, 261. — P. M. trouvé, 258.

b) *Nitration directe de l'acide β-naphtoxyméthylacétique.* — On dissout 43gr,2 (1/5 mol.) d'acide bien purifié dans 60 centimètres cubes d'acide acétique. On refroidit vers — 2° et on nitre avec la quantité calculée d'acide azotique à 47°,4 Bé, dilué dans trois fois son volume d'acide acétique. On laisse reposer 12 heures à la température ordinaire puis on verse sur de la glace pilée. Le dérivé

nitré se sépare. On l'essore, on le lave à l'eau et on le fait cristalliser dans de l'acide acétique à 60 0/0.

Le produit est identique à celui préparé par condensation du 1-nitronaphtol-2 avec l'éther bromopropionique.

Les rendements atteignent 65 0/0.

1-Nitro-2-naphtoxyméthylacétate d'éthyle :

$$C^{10}H^6 \begin{cases} NO^2 & (1) \\ O\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOC^2H^5 & (2) \end{cases}$$

En nitrant dans les mêmes conditions le β-naphtoxyméthylacétate d'éthyle, on obtient l'éther orthonitré correspondant. Par cristallisation dans de l'alcool on l'obtient sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 83°. Il s'altère à la lumière en prenant une teinte verdâtre. Il est soluble dans tous les solvants organiques sauf l'éther de pétrole. On obtient le même corps en traitant par l'alcool absolu le chlorure de l'acide 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétique décrit plus haut. La saponification de cet éther nous a donné l'acide initial.

1-Nitro-2-naphtoxyméthylacétate de méthyle :

$$C^{10}H^6 \begin{cases} NO^2 & (1) \\ O\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOCH^3 & (2) \end{cases}$$

On l'a obtenu en passant par le chlorure de l'acide correspondant qu'on traite par l'alcool méthylique. En le faisant cristalliser dans l'alcool, dans lequel il est peu soluble à froid, on l'obtient sous forme de lamelles fondant à 74°.

Soluble dans les solvants organiques ordinaires ; peu soluble dans l'éther de pétrole.

La saponification par la soude normale donne l'acide initial.

1-Nitro-2-naphtoxyméthylacétamide :

$$C^{10}H^6 \begin{cases} NO^2 & (1) \\ O\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO\text{-}NH^2 & (2) \end{cases}$$

Préparée en traitant en milieu éthéré le chlorure d'acide correspondant avec un excès d'ammoniaque. Par cristallisation dans l'alcool, il se forme des aiguilles jaune clair fondant à 157° qui, exposées à la lumière, prennent une coloration verdâtre. Elle est soluble dans l'éther acétique, l'acétone, l'acide acétique et l'alcool méthylique ; peu soluble dans le benzène, le chloroforme, insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

En la faisant bouillir avec de la potasse alcoolique elle donne l'acide correspondant.

1-Nitro-2-naphtoxyméthylacétanilide :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases} NO^{2} \; (1) \\ O\text{-}\underset{\displaystyle CH^{3}}{\underset{|}{C}H}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C^{6}H^{5} \; (2) \end{cases}$$

Obtenu par l'intermédiaire du chlorure d'acide qu'on traite en milieu éthéré avec deux molécules d'aniline.

Cristallisé dans l'alcool, il se présente sous forme de jolies aiguilles brillautes jaune clair qui s'altèrent à la lumière. F. 171°

Soluble dans l'acétone, l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique; insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

Une ébullition prolongée avec de la potasse alcoolique régénère l'acide initial.

Naphto-α-méthyl-β-morpholone :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases} NH\text{-}CO \\ \quad\quad\;\; | \\ O\text{—}\underset{\displaystyle CH^{3}}{\underset{|}{C}H} \end{cases}$$

Préparée par réduction de l'acide nitré correspondant.

On dissout 15 grammes de chlorure d'étain dans 17 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On ajoute 50 centimètres cubes d'alcool, on chauffe et on introduit petit à petit 5 grammes d'acide nitré. La réduction commence aussitôt. A la fin de la réaction la coloration jaune a disparu.

On verse la solution dans 6 fois son volume d'eau. La morpholone qui se précipite est essorée, lavée à l'eau et cristallisée dans l'alcool. Petites aiguilles blanches fondant à 175-176°. Elle est peu soluble dans l'eau à chaud et à froid. Insoluble dans les acides et dans la soude à froid. A chaud elle se dissout dans les alcalis, les reprécipitent de sa solution.

L'éther et l'amide correspondants donnent par réduction le même corps.

Soluble dans l'alcool, l'acétone, le benzène, l'éther; insoluble dans l'éther de pétrole.

III. — Les isomères et les dérivés actifs des acides α- et β-naphtoxyméthylacétiques.

I. — *Dédoublement de l'acide α-naphtoxyméthylacétique.*

L'alcaloïde qui nous a donné les meilleurs résultats pour le dédoublement de l'acide α-naphtoxyméthylacétique est la cinchonine (1).

(1) Celle qui existe dans le commerce n'est pas assez pure. On la purifie en faisant son chlorhydrate qu'on traite au noir et qu'on filtre. La base mise en liberté par l'ammoniaque est cristallisée ensuite dans de l'alcool à 96° (50 grammes de base dans 1.000 centimètres cubes d'alcool à 96°).

Les grandes différences de solubilité qui existent entre les sels que les isomères optiques de l'acide α-naphtoxyméthylacétique donnent avec cet alcaloïde nous ont permis de séparer ses antipodes optiques à l'état pur, le droit après une seule cristallisation, le gauche, contenu dans les eaux-mères, est exempt de racémique et de l'isomère droit si on opère de telle sorte que le rendement en sel cristallisé dépasse 50 0/0.

Les autres alcaloïdes que nous avons essayés sont loin de nous donner les mêmes résultats. Avec la strychnine on n'obtient pas de cristallisation et la quinidine ne donne seulement qu'un très faible dépôt cristallin, la majeure partie du sel se séparant à l'état huileux.

Pour effectuer ce dédoublement on a opéré de la manière suivante :

On dissout 26gr,460 de cinchonine (cristallisée préalablement dans l'alcool) et 19gr,440 d'acide bien pulvérisé dans 900 centimètres cubes d'alcool à 96° (quantités moléculaires). On ajoute 2.400 centimètres cubes d'eau chaude et on porte à l'ébullition. On filtre à chaud et on abandonne à la température ordinaire. Après quelques minutes la cristallisation, très caractéristique, commence déjà. Aux aiguilles qui apparaissent sur quelques points de la surface du liquide, s'en ajoutent d'autres, formant ainsi des colonnes descendant jusqu'au fond, rappelant en quelque sorte les stalactites. Bientôt tout le liquide est envahi par une cristallisation abondante. Après 24 heures, on essore et on obtient après dessiccation à l'étuve 24gr,210 de sel bien cristallisé (rendement théorique 45gr,900).

D'un échantillon de ce sel brut on isole l'acide par trituration avec de la soude normale. On filtre pour séparer la cinchonine, puis on met l'acide en liberté par de l'acide chlorhydrique dilué. Il se sépare sous forme d'aiguilles fines qu'on essore.

Lecture polarimétrique : 0,1 d'acide dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. Tube de 20 centimètres :

$$\alpha = +0°,19 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +31°,66$$

calculé d'après la formule :

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

où α représente les degrés transformés en minutes centésimales. l = la longueur du tube exprimée en décimètres et c la concentration.

On fait cristalliser le sel brut dans l'alcool à 25 0/0 :

Sel de cinchonine................	20 gr.
Alcool à 25 0/0..................	4cc,500

On obtient après 12 heures de repos à la glacière 17 grammes de sel, soit 85 0/0.

Lecture polarimétrique. — Conc. = 0,5 (dans l'alcool absolu). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = +0°,28 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +46°,66$$

Une deuxième cristallisation du sel effectuée dans les mêmes conditions ne modifie plus le pouvoir rotatoire.

On met l'acide en liberté par la méthode ordinaire (trituration du sel avec de la soude normale, filtration et précipitation par l'acide chlorhydrique dilué).

Il est insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole, soluble dans l'acétone, le benzène, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme et le sulfure de carbone. On le fait cristalliser dans de l'alcool dilué. Comme il fond sous l'eau, il est préférable d'opérer à froid. Pour cela on le dissout dans un excès d'alcool, on ajoute ensuite de l'eau jusqu'à trouble persistant, et on amorce avec un cristal provenant d'une préparation antérieure. L'acide cristallise lentement sous forme de longues aiguilles blanches, soyeuses qui fondent à 126°.

Séparation de l'acide α gauche. — Les eaux-mères qui contiennent l'isomère gauche sont traitées par du noir décolorant et filtrées.

On évapore dans le vide environ les neuf dixièmes du liquide. Le sel de l'acide gauche se sépare à l'état huileux, les essais de cristallisation que nous avons tentés n'ont pas donné de résultats. On met l'acide en liberté par trituration avec de la soude. Une lecture au polarimètre avant la cristallisation donne :

$$(\alpha)_D^{21} = -40°$$

Cristallisé dans les mêmes conditions que son isomère droit, cet acide possède l'activité optique de celui-ci avec le signe contraire.

L'acide α-naphtoxyméthylacétique racémique fond à 152-153°. Les isomères optiques fondent chacun vers 126°. En les mélangeant intimement à sec, en parties égales on reproduit le racémique. En effet, un pareil mélange fond vers 152° ; il est inactif à la lumière polarisée.

Chlorure de l'acide α-naphtoxyméthylacétique (isomère droit). — Obtenu en faisant bouillir l'acide correspondant avec un excès de chlorure de thionyle.

Une lecture polarimétrique nous indique qu'il a une activité optique de même signe que l'acide mais bien supérieure.

0gr,2 de substance dans 20 centimètres cubes de benzène. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = +2°,24 \qquad \text{d'où} \qquad (\alpha)_D^{20} = +120°$$

α-Naphtoxyméthylacétamide (isomère droit). — Obtenue en préparant par le chlorure de thionyle le chlorure de l'acide correspondant qu'on traite ensuite par l'ammoniaque en milieu éthéré.

Par cristallisation dans l'alcool, on l'obtient sous forme d'aiguilles blanches, fondant à 192°. L'amide racémique fond à 152°.

Lecture polarimétrique : conc. 0,5 (acétone) tube 20 centimètres ;

$$\alpha = +0°,28 \qquad \text{d'où} \qquad (\alpha)_D^{20} = +46°,66$$

Elle est soluble dans l'acétone, le benzène, le chloroforme, insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole, peu soluble dans l'alcool froid, soluble à chaud.

α-Naphtoxyméthylacétamide (isomère gauche). — Pour l'obtenir, nous avons employé la même méthode que pour l'isomère droit.

0,1 substance dans 20 centimètres cubes d'acétone. Tube 20 centimètres.

$$\alpha = +0°,28 \qquad \text{d'où} \qquad [\alpha]_D^{20} = -46°,66$$

Si on mélange, au mortier, même en l'absence de l'eau, l'amide droite et l'amide gauche, en parties égales, on reproduit le racémique. Un pareil mélange fond en effet vers 151°,2 et comme on devait s'y attendre, il est inactif à la lumière polarisée.

α-Naphtoxyméthylacétanilide (isomère droit). — Préparé en faisant le chlorure de l'acide correspondant (par $SOCl^2$) qu'on traite en milieu éthéré avec 2 molécules d'aniline. On le fait cristalliser dans l'alcool dans lequel il est peu soluble à froid et soluble à chaud.

Aiguilles ou lamelles brillantes, blanches qui fondent à 205°. (L'anilide racémique fond à 173°). Il est soluble dans l'acétone et le chloroforme, et insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

Lecture polarimétrique, 0,1 substance dans 20 centimètres cubes d'acétone. Tube 20 centimètres.

$$\alpha = +1°,30 \qquad \text{d'où} \qquad [\alpha]_D^{20} = +150°$$

α-Naphtoxyméthylacétanilide (isomère gauche). — On l'a préparé en employant la même méthode que pour son inverse optique.

Aiguilles brillantes (de l'alcool) fondant à 205°.

Conc. 0,5 (acétone). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = -1°,30 \qquad \text{d'où} \qquad [\alpha]_D^{20} = -150°$$

L'anilide droite et l'anilide gauche, mélangés à sec en parties égales, reproduisent le racémique qui fond à 173° et est inactif à la lumière polarisée.

En définitive — dans cette série — on obtient toujours en partant d'un acide à pouvoir rotatoire déterminé, des dérivés de même signe.

II. — *Dédoublement de l'acide β-naphtoxyméthylacétique.*

C'est aussi par la cinchonine que nous sommes arrivé à dédoubler cet acide.

La quinidine le dédouble également à la condition d'avoir une amorce, car le sel a tendance à se séparer à l'état huileux.

Les essais avec la strychnine n'ont pas donné de résultats, on obtient toujours un dépôt huileux.

Les conditions dans lesquelles nous avons effectué ce dédoublement sont les suivantes :

On dissout 19gr,140 d'acide et 26gr,460 de cinchonine bien pulvérisée dans 1350 centimètres cubes d'alcool à 96°. Après dissolution on ajoute 3675 centimètres cubes d'eau chaude, on porte le tout à l'ébullition et on filtre chaud.

La cristallisation ne tarde pas à apparaître. On abandonne 12 heures à la température ordinaire et après essorage et dessiccation à l'étuve on obtient 21gr,30 de sel cristallisé (53 0/0).

On prélève un gramme de ce sel et on met l'acide en liberté par la méthode déjà connue.

Substance 0gr,1 dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. Tube 20 centimètres ;

$$\alpha = -0°,18 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -30°$$

Contrairement à ce qui se passe dans la série α c'est l'acide gauche qui se sépare le premier (la cinchonine est droite). On fait cristalliser le sel brut dans de l'alcool à 25 0/0 (82 centimètres cubes d'alcool pour un gramme de sel).

Rendement 75 0/0.

Lecture polarimétrique. Conc. 0,5 (alcool absolu). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = -0°,50 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -83°,33$$

On fait recristalliser le sel dans les mêmes conditions. Les rendements s'élèvent à 85 0/0, cela tient sans doute au fait que la purification du sel est bien plus avancée que la première fois.

Acide 0,1 dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = -0°,56 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -93°,33$$

Après une troisième cristallisation du sel, le pouvoir rotatoire de l'acide ne change plus.

On l'isole et on le fait cristalliser dans l'alcool dilué en employant la méthode décrite pour la cristallisation des acides α. On l'obtient sous forme de longues aiguilles blanches soyeuses, fondant à 117°. L'acide racémique fond à 108°.

Il est soluble dans l'acétone, le benzène, le chloroforme, l'alcool, l'éther et l'acide acétique et insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Séparation de l'acide β-naphtoxyméthylacétique (isomère droit). — Les eaux-mères qui contiennent l'isomère droit de l'acide β sont décolorées au noir et filtrées. On réduit leur volume à 1/10e. Le sel cristallise sous forme de petites aiguilles qui sont très solubles dans l'alcool et assez solubles dans l'eau. Le sel de l'acide β gauche est insoluble dans l'eau. Pour dissoudre 1 gr. il faut 82 centimètres cubes d'alcool à 25 0/0.

On met l'acide en liberté par trituration du sel avec de la soude normale et on le fait cristalliser dans l'alcool dilué.

0,1 d'acide dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu (conc. 0,5). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = -0°,56 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +93°,33$$

L'acide est donc pur. En mélangeant à sec les deux isomères en parties égales, on reproduit l'acide racémique qui fond à 107-8°, et ne possède plus d'activité optique.

Comme on le voit, les acides actifs α fondent plus bas que le racémique, avec les isomères optiques de l'acide β c'est le contraire qui se produit. Il est également curieux de noter que le pouvoir rotatoire des acides β est, en valeur absolue, exactement le double du pouvoir rotatoire des acides α (± 93°,33 et ± 46°,66).

Chlorure de l'acide β-naphtoxyméthylacétique (isomère gauche). — Pour préparer ce chlorure on fait bouillir au B.-M. l'acide β gauche avec un excès de chlorure de thionyle. On chasse ensuite l'excès du réactif dans le vide et on reprend avec du benzène.

L'examen polarimétrique nous apprend que le pouvoir rotatoire du chlorure est inférieur à celui de l'acide et de signe contraire.

0,5 substance dans 20 centimètres cubes de benzène. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = +2°,16 \qquad \text{d'où} \qquad [\alpha]_D^{20} = +15°,33\ (1)$$

β-*Naphtoxyméthylacétate d'éthyle (isomère droit).* — Obtenu en traitant en milieu éthéré le chlorure de l'acide correspondant par l'alcool absolu.

Il est très soluble dans tous les solvants organiques y compris l'éther de pétrole. Pour l'avoir à l'état cristallisé on le dissout dans de l'alcool qu'on refroidit à − 10°, on ajoute ensuite de l'eau jusqu'au trouble persistant. L'éther se sépare sous forme de petites aiguilles, jaune pâle, qui fondent vers 43-44°. Le racémique fond à 52-53°.

Lecture polarimétrique : 0,1 substance dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. Tube 20 centimètres.

$$\alpha = +0°,28 \qquad \text{d'où} \qquad [\alpha]_D^{20} = +46°,66$$

β-*Naphtoxyméthylacétate d'éthyle (isomère gauche).* — On l'a préparé de la même manière que son inverse optique. Mêmes caractéristiques. F. 43-44°.

Conc. 0,5 (alcool absolu). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = -0°,28 \qquad \text{d'où} \qquad [\alpha]_D^{20} = -46°,66$$

β-*Naphtoxyméthylacétamide (isomère gauche).* — *En traitant par l'ammoniaque le chlorure de l'acide β-naphtoxyméthylacétique isomère droit* (obtenu par le chlorure de thionyle) *il se forme une amide qui, contrairement à ce que nous attendions, est gauche et ne possède plus que la moitié du pouvoir rotatoire de l'acide initial.*

Par cristallisation dans l'alcool, on l'obtient sous forme d'aiguilles blanches qui fondent à 197°. L'amide racémique fond à 169°.

0,1 substance dans 20 centimètres d'acétone. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = -0°,28 \qquad \text{d'où} \qquad [\alpha]_D^{20} = -46°,66$$

Peu soluble dans l'alcool froid, soluble à chaud. Soluble dans

(1) Probablement une purification plus complète et d'ailleurs difficile à réaliser aurait élevé le pouvoir rotatoire à 46,66.

l'acétone, le chloroforme, le benzène et l'acide acétique, elle est insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

β-Naphtoxyméthylacétamide (isomère droit). — L'acide β-gauche qui a comme pouvoir rotatoire — 93°,33′, traité dans les mêmes conditions que son isomère droit, *donne une amide droite dont l'activité optique* est + 46°,66′.

Cristallisée dans l'alcool elle donne des aiguilles blanches qui fondent à 197°.

Lecture polarimétrique. Conc. 0,5 (acétone). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = + 0°,28 \qquad \text{d'où} \qquad (\alpha)_D^{20} = + 46°,66$$

En mélangeant au mortier les deux inverses optiques on reproduit l'amide racémique fondant à 169° et qui ne possède plus d'activité optique.

Il est intéressant de remarquer que les inverses optiques de l'acide α possèdent le même pouvoir rotatoire que ces deux dérivés substitués (+ 46°,66′) et que leurs amides ne changent ni de signe ni de pouvoir rotatoire.

Comme on le verra plus loin les acides d. *et* l. *ortho-nitro-β-naphtoxyméthylacétiques donnent les amides de signe contraire ayant aussi la même activité optique* + 46°,66.

IV. — Nitration des isomères optiques des acides α et β naphtoxyméthylacétiques.

I. — *Nitration des acides* d. *et* l. *α-naphtoxyméthylacétiques.*

Avant d'essayer de dédoubler par la méthode ordinaire (combinaison avec un alcaloïde approprié) les acides nitrés racémiques décrits dans la deuxième partie de ce travail, nous avons pensé qu'il serait intéressant de voir s'il est possible de les obtenir par voie directe, en nitrant les acides actifs.

La formation dans chaque série racémique d'un seul dérivé mononitré était une raison de plus pour examiner cette possibilité.

Nos recherches ont abouti au résultat escompté. En opérant de la même manière que dans la série α-racémique, on a obtenu les acides nitrés actifs droit et gauche avec des rendements qui atteignent 65 0/0. En mélangeant au mortier parties égales des deux inverses optiques, on obtient un acide inactif à la lumière polarisée et ayant les propriétés physiques du racémique.

L'introduction d'un groupement nitré en para ne modifie aucunement l'activité optique ce qui n'est pas le cas dans la série phénoxyacétique. Mais mieux encore, les anilides qui ont une activité optique élevée :

$$(\alpha)_D^{20} = \pm 150°$$

perdent par nitration presque la moitié de leur pouvoir rotatoire :

$$(\alpha)_D^{20} = + 83°,33$$

Il aurait été intéressant d'avoir aussi les acides *d* et *l*-2nitro-1-naphtoxyméthylacétiques afin d'examiner comparativement dans les deux séries l'influence sur le pouvoir rotatoire du groupement nitré placé en ortho. Malheureusement les essais faits en vue d'obtenir cet acide ont été jusqu'ici infructueux.

Acide 4-nitro-1-naphtoxyméthylacétique (isomère droit). — Cet acide a été obtenu en nitrant en milieu acétique l'isomère droit de l'acide α-naphtoxyméthylacétique avec la quantité calculée d'acide azotique.

On a rigoureusement suivi les conditions établies pour la nitration de l'acide racémique. On verse le produit de la nitration sur de la glace, l'acide se sépare à l'état huileux, puis se solidifie ensuite.

Après cristallisation dans l'alcool dilué il se présente sous forme de longues aiguilles soyeuses, jaune clair, s'altérant à la lumière.

Cet acide qui fond vers 141-142° (tandis que le racémique fond à 174°) est soluble dans le benzène, l'acétone, l'éther et l'acide acétique; insoluble dans l'éther de pétrole.

Lecture polarimétrique : 0,1 d'acide dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = + 0°,28 \qquad \text{d'où} \qquad [\alpha]_D^{20} = + 46°,66$$

Acide 4-nitro-1-naphtoxyméthylacétique (isomère gauche). — Cet acide a été obtenu par la même méthode que son inverse optique. Par cristallisation dans de l'alcool dilué on l'obtient sous forme de longues aiguilles soyeuses fondant à 141-142°.

Conc. 0,5 (alcool absolu). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = - 0°,28 \qquad \text{d'où} \qquad [\alpha]_D^{20} = + 46°,66$$

Les deux isomères optiques mélangés au mortier en parties égales reproduisent le racémique car le corps ainsi obtenu fond à 174° et ne possède plus d'activité optique.

Chlorure de l'acide 4-nitro-1-naphtoxyméthylacétique (isomère droit). — Obtenu en faisant bouillir au B.-M. l'acide correspondant avec un excès de chlorure de thionyle qu'on élimine dans la suite.

Lecture polarimétrique.

0,1 substance dans 20 centimètres cubes de benzène. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = + 1°,06 \qquad \text{d'où} \qquad [\alpha]_D^{20} = + 111°$$

Comme on le voit le pouvoir rotatoire du chlorure n'a pas changé de signe mais il est sensiblement plus élevé que celui de l'acide.

4-Nitro-1-naphtoxyméthylacétate d'éthyle (isomère droit). — Préparé en traitant en milieu éthéré le chlorure de l'acide correspondant avec l'alcool absolu.

Peu soluble dans l'alcool froid, soluble à chaud; par cristallisation on l'obtint sous forme d'aiguilles jaune d'or qui s'altèrent à la lumière. Point de F. 55°. Le racémique fond à 60°.

Lecture polarimétrique :

0,1 substance dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = + 0^\circ,28 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = + 46^\circ,66$$

4-Nitro-1-naphtoxyméthylacétate d'éthyle (isomère gauche). — Obtenu dans les mêmes conditions que son inverse optique à partir de l'acide correspondant.

Aiguilles jaune d'or, fondant à 55°.

Conc. 0,5 (alcool absolu). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = - 0^\circ,28 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = - 46^\circ,66$$

En mélangeant au mortier les deux isomères en proportions égales, on obtient l'éther racémique, inactif à la lumière polarisée et fondant vers 60°.

4-Nitro-1-naphtoxyméthylacétamide (isomère droit). — Préparée en traitant en milieu éthéré le chlorure de l'acide correspondant (obtenu par $SOCl^2$) avec de l'ammoniaque.

On la fait cristalliser dans l'alcool et on l'obtient sous forme d'aiguilles jaune clair fondant à 225°. L'amide racémique fond vers 201-202°.

Elle est soluble dans l'alcool chaud, l'acétone et l'acide acétique; peu soluble dans le chloroforme et insoluble dans le benzène, l'éther et l'éther de pétrole.

Lecture polarimétrique :

$$\alpha = + 0^\circ,28 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = + 46^\circ,66$$

4-Nitro-1-naphtoxyméthylacétamide (isomère gauche). — Obtenue dans les mêmes conditions que son inverse optique.

Par cristallisation dans l'alcool on l'obtient sous forme d'aiguilles jaune clair fondant à 225°.

Conc. 0,5 (acétone). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = - 0^\circ,28 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = - 46^\circ,66$$

L'amide qu'on obtient en mélangeant au mortier les parties égales d'isomères droit et gauche, est inactive à la lumière polarisée et fond vers 201°.

4-Nitro-1-naphtoxyméthylacétanilide (isomère droit). — Ce corps a été obtenu en traitant en milieu éthéré le chlorure de l'acide correspondant avec deux molécules d'aniline. On le fait cristalliser dans l'alcool. Ce sont des aiguilles jaune pâle fondant à 215°. (Le point de fusion de l'anilide racémique est situé vers 186°). Il est soluble dans l'acétone, l'alcool, l'acide acétique et le chloroforme; peu soluble dans le benzène et insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

0,1 substance dans 20 centimètres cubes d'acétone. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = + 0^\circ,50 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = + 83^\circ,33$$

4-Nitro-1-naphtoxyméthylacétanilide (isomère gauche). — Pré-

parée dans les mêmes conditions que son inverse optique. Aiguilles jaune pâle (de l'alcool) fondant à 215°.

Conc. 0,5 (acétone). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = -0°,50 \qquad \text{d'où} \qquad (\alpha)_D^{20} = -83°,33$$

En mélangeant au mortier les deux isomères optiques par parties égales, on obtient l'anilide inactive fondant à 186°.

II. — *Nitration des acides* d *et* l *β-naphtoxyméthylacétiques.*

En nitrant en milieu acétique, avec la quantité calculée d'acide nitrique, l'isomère actif droit de l'acide β-naphtoxyméthylacétique, on obtient un acide nitré fondant à 179°.

Si on l'examine au polarimètre on constate qu'il a changé de signe — déviant à gauche la lumière polarisée — et que son pouvoir rotatoire est augmenté.

L'isomère β-naphtoxyméthylacétique gauche, traité dans les mêmes conditions, fournit le même acide fondant à 179° et ayant un pouvoir rotatoire de même valeur que l'acide nitré gauche, mais de signe contraire, droit par conséquent.

Un mélange équimoléculaire des 2 isomères actifs ne possède plus d'activité optique, fond vers 192-193° comme l'acide nitré racémique. Mélangé avec celui-ci le point de fusion reste le même.

Les chlorures des acides préparés par le chlorure de thionyle ne changent pas de signe.

Chlorure de l'acide 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétique (isomère droit). — 0,1 substance dans 20 centimètres cubes de benzène. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = +1°,30 \qquad \text{d'où} \qquad (\alpha)_D^{20} = +150°$$

En passant par les chlorures d'acides ainsi obtenus aux éthers éthyliques, l'acide droit donne l'éther correspondant et *vice versa*.

En préparant toujours par les chlorures d'acides les amides des acides 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétiques, on constate que l'acide droit donne une amide gauche et l'acide gauche une amide droite.

L'anilide gauche de l'acide 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétique a été obtenue en partant du chlorure de l'acide droit, l'inverse optique nous a été fourni par l'acide gauche.

En traitant par l'ammoniaque en solution alcoolique l'isomère gauche du 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétate d'éthyle, on obtient l'amide droite. L'isomère optique gauche est préparé en partant de l'éther nitré droit.

En présence de ces résultats nous nous sommes demandé si nous n'avons pas ici un nouvel exemple d'une transposition analogue à celle décrite par Walden.

Le manque de matière première ne nous a pas permis de terminer ce travail.

Nous nous proposons de revenir sur ce sujet pour étudier l'activité optique des acides qu'on obtient par l'élimination du grou-

pement nitro, par le retour du chlorure à l'acide initial, ainsi que la coupure des amides et anilides correspondantes.

La faible solubilité des amides et des anilides rend le problème assez ardu. Nous avons l'intention de faciliter la solubilité en introduisant dans la molécule une fonction acide susceptible d'augmenter la solubilité, en préparant par exemple l'amide substituée de l'acide para-aminobenzoïque.

Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer une fois de plus que c'est seulement dans la série β, qu'on a observé les changements de signe. C'est là un nouvel exemple de la grande différence qui existe entre les positions α et β dans le noyau naphtalénique.

Acide 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétique (isomère gauche). — On dissout 6gr,5 d'acide β-naphtoxyméthylacétique, isomère droit, dans 20 centimètres cubes d'acide acétique, et on nitre un peu au-dessus de 0° avec 1cc,5 d'acide azotique (d. 1490) dilué avec 10 centimètres cubes d'acide acétique. On abandonne le produit de la nitration pendant 6 heures à la température ordinaire, on verse ensuite sur de la glace.

L'acide nitré se sépare à l'état solide. On l'essore et on le fait cristalliser dans de l'acide acétique dilué, d'où on l'obtient sous forme de lamelles brillantes, jaune foncé, fondant à 179°. Le point de fusion de l'acide racémique est situé vers 193°.

Il est soluble dans l'alcool, l'acétone, assez soluble dans l'éther, peu dans le benzène et le chloroforme, insoluble dans l'éther de pétrole.

0,1 substance dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = +1°,14 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -123°,33$$

Acide 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétique (isomère droit). — Obtenu en nitrant en milieu acétique avec la quantité calculée d'acide nitrique, l'isomère *gauche* de l'acide β-naphtoxypropionique. Par cristallisation dans l'acide acétique dilué on l'obtient sous forme de petites plaquettes brillantes jaune vert qui fondent à 179°.

Conc. 0,5 (alcool absolu). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = +1°,14 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +123°,33$$

Les deux inverses optiques mélangés par parties égales reproduisent le racémique. En effet, pareil mélange fond vers 192-193° et n'a plus d'activité optique.

1-Nitro-2-naphtoxyméthylacétate d'éthyle (isomère droit). — Préparé en traitant en milieu éthéré le chlorure d'acide nitré droit correspondant avec l'alcool absolu. Il est soluble dans l'acétone, le benzène, l'éther ; peu soluble dans l'alcool, le sulfure de carbone froid ; insoluble dans l'éther de pétrole.

Par cristallisation dans l'alcool on l'obtient sous forme d'aiguilles jaune clair qui fondent à 102°, le racémique a son point de fusion situé à 83°.

0,1 substance dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = +1°,14 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +123°,33$$

1-Nitro-2-naphtoxyméthylacétate d'éthyle (isomère gauche). — Obtenu dans les mêmes conditions que son inverse optique en partant de l'acide gauche. Il se présente en aiguilles jaune clair (de l'alcool) F. 102°.

Conc. 0,5 (alcool absolu). Tube 20 centimères :

$$\alpha = -1°,14 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -123°,33$$

Les deux isomères, droit et gauche, mélangés par parties égales ont perdu l'activité optique et fondent à 83° comme l'éther racémique.

1-Nitro-2-naphtoxyméthylacétamide (isomère gauche). — Préparée en traitant par l'ammoniaque en milieu éthéré le chlorure de l'acide *droit* (obtenu lui-même par le chlorure de thionyle).

On l'a préparée également à partir de l'éther éthylique droit qu'on a traité par l'ammoniaque en solution alcoolique.

On met en suspension 1 gramme de 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétate d'éthyle, isomère droit, dans 100 centimètres cubes d'alcool absolu. On refroidit avec de la glace et on sature la solution avec de l'ammoniaque gazeux. On bouche bien le ballon et on l'abandonne à la température ordinaire pendant 48 heures en ayant soin de l'agiter assez fréquemment. L'éther éthylique qui est peu soluble à froid disparaît au bout de 2 heures.

Pour isoler l'amide on chasse l'ammoniaque en excès au bain-marie et la solution alcoolique est diluée avec de l'eau. L'amide qui précipite est redissoute à chaud, on décolore au noir et on filtre.

Par refroidissement elle cristallise sous forme d'aiguilles très fines, jaune pâle, qui fondent à 190°.

Le composé racemique a comme point de fusion 157°.

L'amide est soluble dans l'acétone, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique ; peu soluble dans l'éther ; insoluble dans l'éther de petrole et le sulfure de carbone.

Lecture polarimétrique.

0,1 substance dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = -0°,28 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -46°,66$$

1-Nitro-2-naphtoxyméthylacétamide (isomère droit). — Préparée dans les mêmes conditions que son inverse optique, en partant soit de l'acide, soit de l'éther éthylique gauche. Elle donne par cristallisation dans l'alcool de petites aiguilles jaune pâle fondant à 190°.

Conc. 0,5 (alcool absolu). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = +0°,28 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +46°,66$$

En mélangeant au mortier les deux isomères, droit et gauche, on obtient une amide inactive à la lumière polarisée et fondant à 157° comme la racémique.

1-Nitro-2-naphtoxyméthylacétanilide (isomère gauche). — Obtenu en traitant en milieu éthéré le chlorure de l'acide droit, avec 2 molécules d'aniline.

Il est soluble dans l'acétone et le chloroforme, assez soluble dans le benzène, peu soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole.

On le fait cristalliser dans l'acétone diluée d'où on l'obtient sous forme d'aiguilles brillantes jaune vert s'altérant à la lumière et fondant à 205°. L'anilide racémique a le point de fusion situé vers 171°.

0,1 substance dans 20 centimètres cubes de chloroforme. Tube 20 centimètres :

$$\alpha = 1°,14 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -123°,33$$

1-Nitro-2-naphtoxyméthylacétanilide (isomère droit). — Préparée dans les mêmes conditions que son inverse optique, en partant de l'acide gauche, elle donne par cristallisation dans l'acétone diluée des aiguilles brillantes jaune vert qui fondent à 205°.

Conc. 0,5 (chloroforme). Tube 20 centimètres :

$$\alpha = +1°,14 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +123°,33$$

En mélangeant au mortier par parties égales l'anilide droite et l'anilide gauche, on obtient un corps inactif à la lumière polarisée et fondant à 171° comme l'anilide racémique.

CONCLUSIONS

En résumé, dans la première partie de ce travail nous avons étudié la nitration des acides α et β naphtoxyméthylacétiques. Nous avons ainsi constaté qu'on ne peut obtenir pratiquement par nitration directe qu'un seul isomère mononitré dans chaque série, en para avec l'acide α, en ortho dans la série β.

Nous avons fait agir également l'éther α-bromopropionique sur les sels de soude des mononitronaphtols et nous avons vu que cette condensation est possible seulement dans la série β.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons dédoublé les acides α et β-naphtoxyméthylacétiques en leurs composants actifs.

Pour avoir les isomères optiques des acides nitrés nous avons nitré les acides actifs simples qu'on prépare assez facilement, au lieu de chercher à dédoubler les acides racémiques en les combinant aux alcaloïdes.

Ensuite, par l'intermédiaire des chlorures d'acides, nous avons préparé les isomères optiques des éthers éthyliques, des amides, des anilides correspondants.

Voici les points que nous désirons surtout mettre en évidence :

I. — *Acides non nitrés.*

1° La nitration en ortho de l'acide β-naphtoxypropionique (méthylacétique) actif s'accompagne d'un changement de signe et d'une exaltation du pouvoir rotatoire.

Dans la série α, pas de changements par le fait de la nitration en para (1).

2° Dans la série α, tous les dérivés d'un acide actif ont le même signe que lui.

Dans la série β, le chlorure de l'acide droit est gauche et *vice versa*. L'amide de l'acide droit est gauche et *vice versa*. L'éther de l'acide droit est droit et *vice versa*. L'amide et l'éther étant obtenus en partant du chlorure, ce dernier donne l'amide de même signe que lui et l'éther de signe contraire ; saponifié il redonne l'acide dont il est parti.

II. — *Acides nitrés.*

a) Dans la série α.

Tous les dérivés de l'acide α-naphtoxyméthylacétique nitré ont le même signe que lui.

b) Dans la série β.

Le chlorure de l'acide nitré droit est droit et *vice versa*. L'amide et l'anilide sont gauches et *vice versa*. L'éther de l'acide nitré droit est droit et *vice versa*.

Par conséquent, dans le cas de l'acide nitré, le chlorure prend le même signe que l'acide, mais il donne un amide de signe différent du sien et différent aussi de l'acide ; l'éther est, au contraire, du même signe (2). De telle sorte que, par rapport à l'acide — qu'il soit nitré ou non — l'amide est de signe contraire et l'éther de même signe.

Le tableau suivant indique tous ces changements :

Acide β-naphtoxyméthylacétique.

d $\xrightarrow{SOCl^2}$ *d* chlorure { $\xrightarrow{C^2H^5OH}$ *d* éther C^2H^5 ; $\xrightarrow{NH^3}$ *l* amide }

l $\xrightarrow{SOCl^2}$ *l* chlorure { $\xrightarrow{C^2H^5OH}$ *l* éther C^6H^5 ; $\xrightarrow{NH^3}$ *d* amide }

(1) Nous ne savons pas ce que donnerait la nitration en ortho.

(2) On rencontre des faits du même ordre dans la série de l'acide hydroamygdalique, et de l'acide lactique (voir FREUDENBERG, *D. Ch. G.*, 1925, p. 1763).

Acide 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétique.

d acide $\xrightarrow[NO^3H]{\text{ortho}}$ *l* acide nitré $\xrightarrow[SOCl^2]{}$ *l* chlorure
- $\xrightarrow{C^6H^5NH^2}$ *d* amide
- $\xrightarrow{C^2H^5OH}$ *l* éther C^6H^5 ↓
- $\xrightarrow{NH^3}$ *d* amide

l acide $\xrightarrow[NO^3H]{\text{ortho}}$ *d* acide nitré $\xrightarrow[SOCl^2]{}$ *d* chlorure
- $\xrightarrow{C^6H^5NH^2}$ *l* amide
- $\xrightarrow{C^2H^5OH}$ *d* éther C^6H^5 ↓
- $\xrightarrow{NH^3}$ *l* amide

Si maintenant nous examinons les pouvoirs rotatoires en valeur absolue, nous faisons une constatation des plus curieuses : c'est la prédominance de la valeur 46°,66 qu'on retrouve dans des substances très différentes les unes des autres alors que deux isomères diffèrent notablement sous ce point de vue. L'acide α-naphtoxyméthylacétique et son amide; l'acide 4-nitro-*a*-naphtoxyméthylacétique, son amide et son éther; l'amide et l'éther de l'acide *b*-naphtoxyméthylacétique; l'amide du dérivé nitré de cet acide, ont tous 46°,66′ comme pouvoir rotatoire. Ce dernier et celui de l'acide β-naphtoxyméthylacétique sont exactement le double (93.33) de celui de l'acide α.

Tous les anilides ont un pouvoir rotatoire plus élevé que celui des acides (l'augmentation peut passer du simple au triple).

A propos de ces anilides, nous espérons apporter prochainement quelques faits très curieux où l'on voit le pouvoir rotatoire d'une même substance prendre des valeurs diverses, *toutes multiples* les unes des autres suivant la manière dont on fait les cristallisations ou peut-être suivant le mode d'obtention.

Eu nous en tenant aux remarques relatives au pouvoir rotatoire nous pouvons faire observer ce qui suit :

Tandis que la nitration en ortho de l'acide β-naphtoxyméthylacétique s'accompagne comme nous l'avons dit d'une exaltation du pouvoir rotatoire qui se maintient dans son éther, la nitration de l'amide, au contraire, abaisse le pouvoir rotatoire ou le laisse tel quel; celui-ci est alors le même (46°,66′) pour toutes les amides simples ou nitrées.

Les variations du point de fusion n'offrent aucun caractère d'uniformité. Tantôt celui des dérivés actifs est plus élevé que celui des racémiques, tantôt c'est le contraire. Toutefois, toutes les amides et anilides actives fondent plus haut que les racémiques correspondants, et trois acides sur quatre fondent plus bas.

Pour les éthers, mêmes irrégularités.

Nom du composé	Activité optique	Points de fusion	
		Racémique	Isomères optiques
Acide α-naphtoxyméthylacétique	46°66	153°	126°
α-naphtoxyméthylacétamide	46,66	152	192
α-naphtoxyméthylacétanilide	150,00	173	205
Acide 4-nitro-1-naphtoxyméthylacétique	46,66	174	141
4-nitro-1-naphtoxyméthylacétate d'éthyle	46,66	60	55
4-nitro-1-naphtoxyméthylacétamide	46,66	201	225
4-nitro-1-naphtoxyméthylacétanilide	83,33	186	215
Acide β-naphtoxyméthylacétique	93,33	108	117
β-naphtoxyméthylacétamide	46,66	169	197
β-naphtoxyméthylacétate d'éthyle	46,66	52	44
Acide 1-nitro-2-naphtoxyméthylacétique	123,33	193	179
1-nitro-2-naphtoxyméthylacétate d'ethyle	123,33	83	102
1-nitro-2-naphtoxyméthylacétamide	46,66	157	190
1-nitro-2-naphtoxyméthylacétanilide	123,33	171	205

En résumé, nous nous trouvons en présence d'une série de substances actives où les phénomènes de variations dans le pouvoir rotatoire se passent d'une manière un peu déconcertante et avec une fréquence à laquelle on n'est guère accoutumé. Mais ce qui nous intéresse tout spécialement c'est que ce sont des matières premières très faciles à préparer et qui, grâce à leur haut pouvoir de rotation, pourront sans doute permettre le dédoublement de bases difficiles à séparer en leurs isomères actifs.

Travail du Laboratoire de Chimie thérapeutique
de l'Institut Pasteur.

N° 147. — Acides sulfoniques des dérivés arylaminés des naphtoquinones; par MM. A. WAHL et R. LANTZ.

(7.11.1925.)

Nous avons décrit, dans un mémoire précédent (1) deux acides sulfoniques dérivés du phénylamino-1-oxy-2-naphtalène. L'un résulte de l'action du bisulfite de sodium sur la phénylimino-1-naphtoquinone, l'autre est obtenu par sulfonation directe de la base.

Or, en étudiant les propriétés de ce dernier acide sulfonique,

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 890.

nous avons observé qu'en soumettant son sel de sodium à l'oxydation chromique, simultanément avec de l'aniline, il donne naissance à un composé nouveau. Celui-ci forme une poudre amorphe rouge brun, soluble dans l'alcool, mais qu'il a été impossible jusqu'ici de faire cristalliser. Au contraire, quelques-uns de ses dérivés immédiats sont doués d'une grande aptitude à la cristallisation, ce qui a permis d'en établir la composition et jusqu'à un certain point la constitution.

L'intérêt que présentent ces composés réside dans le fait qu'ils montrent une affinité marquée pour les fibres animales qu'ils teignent à la manière des colorants acides.

Oxydation simultanée de l'acide phénylamino-1-oxy-2-naphtalène-sulfonique et de l'aniline.

On dissout 35 gr. de phénylamino-1-oxy-2-naphtalène-sulfonate de sodium (1/10 mol.) dans 1250 cc. d'eau bouillante, puis on refroidit la solution et on y ajoute 1 molécule d'aniline soit 10 gr. (1/10 mol. = 9,3) dissoute dans 10 cc. d'acide acétique. Cette addition provoque la formation d'un précipité cristallisé qui n'est autre que le sel d'aniliue de l'acide phénylamino-oxynaphtalènesulfonique. Dans cette masse refroidie extérieurement par de la glace, on laisse arriver, en agitant 100 cc. de bichromate de sodium en solution à 10 0/0. Il se produit une coloration rouge du liquide, et il se forme peu à peu un dépôt d'un précipité rouge brique. On laisse eu contact pendant 3 ou 4 heures, on essore, lave et sèche. On obtient ainsi 32 gr. d'une substance pulvérulente rouge brique qui n'a pu être analysée, n'étant pas cristallisable. Ce composé se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brun rouge.

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition sa dissolution dans l'acide acétique glacial, il se dépose au bout de quelque temps un précipité formé de feuillets brillants et mordorés. Ceux-ci se forment avec une plus grande abondance, si à la solution acétique bouillante on ajoute une certaine quantité d'aniline. Ainsi, on dissout 20 gr. du produit d'oxydation précédent dans 150 cc. d'acide acétique bouillant, on filtre si nécessaire, on ajoute 10 cc. d'aniline et fait bouillir au réfrigérant à reflux pendant quelque temps. La liqueur rouge violacé intense ne tarde pas à laisser déposer des cristaux mordorés dont la quantité augmente par refroidissement. Ces cristaux sont essorés, lavés à l'alcool et séchés dans le vide, puis ils sont analysés.

Analyses. — I. $0^{gr},2056$ de subst. ont donné $0^{gr},0798$ d'H^2O et $0^{gr},492$; de CO^2. — II. $0^{gr},3175$ de subst. ont donné $0^{gr},1750$ de $BaSO^4$. — III. $0^{gr},2041$ de subst. ont donné $0^{gr},01706$ d'NH^3 (Kjeldahl). — D'où trouvé : C 0/0, 65,38; H, 4,28; N, 6,88 ; S, 7,6. Or ces chiffres correspondant à un composé de la formule $C^{22}H^{15}ON^2(SO^3H)$ qui exigerait : C, 65,34; H, 3,95; N, 6,93; S, 7,9.

Ce composé présente les caractères d'un acide sulfonique. Il est insoluble dans l'eau, mais au contact du carbonate de soude les

cristaux noir violacé prennent une coloration orangée et se dissolvent alors dans l'eau chaude en donnant une solution orangé. Pour isoler le sel de sodium, on triture dans un mortier l'acide sulfonique libre avec un peu d'alcool, on y ajoute une faible quantité d'une solution de soude caustique, puis de l'eau, et amène à l'ébullition. On filtre si nécessaire et laisse cristalliser lentement. On obtient ainsi de magnifiques cristaux rouges à reflets jaunes, qui sont lavés avec un peu d'alcool et desséchés dans le vide. Il est remarquable que si, au lieu de laver ces cristaux avec de l'alcool, on les humecte avec de l'eau, ils prennent immédiatement une forme amorphe et colloïdale.

Analyse. — 0gr,2845 de subst. ont donné 0gr,0495 de Na^2SO^4 d'où trouvé : Na 0/0 = 5,6. — Calculé pour $C^{22}H^{15}ON^2SO^3Na$ = 5,4.

La composition de l'acide ainsi que celle de son sel correspond par conséquent à la formule $C^{22}H^{15}ON^2(SO^3H)$ qui est celle de l'acide sulfonique d'une phénylamino-phénylimino-naphtoquinone :

$$C^{10}H^4 \begin{cases} =N\text{-}C^6H^5 \\ OH \\ NH\text{-}C^6H^5 \\ SO^3H \end{cases}$$

dont la formation peut être assez facilement expliquée.

L'oxydation simultanée par le bichromate, de l'acide phénylamino-1-oxy-2-naphtalène-sulfonique et de l'aniline fournit un composé qui paraît être un acide sulfonique de la phénylimino-1-phénylamino-4-naphtoquinone-2, composé que nous avons décrit dans le mémoire précédent :

$$C^{10}H^5 \begin{cases} NH\text{-}C^6H^5 & (1) \\ OH & (2) \\ SO^3H & (?) \end{cases} + NH^2\text{-}C^6H^5 + O = C^{10}H^4 \begin{cases} =N\text{-}C^6H^5 & (1) \\ =O & (2) \\ NH\text{-}C^6H^5 & (4) \\ SO^3H & (?) \end{cases} + H^2O$$

La constitution de ce dérivé correspondrait à la formule :

$N\text{-}C^6H^5$; $=O$; SO^3H ; $NH\text{-}C^6H^5$ — ou — $N\text{-}C^6H^5$; $-OH$; SO^3H ; $N\text{-}C^6H^5$

dans laquelle la position du groupement sulfonique reste indéterminée puisqu'on ne connaît pas sa position dans la molécule initiale.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide acétique le composé cor-

respondant, non sulfoné, nous avons montré qu'il subit une isomérisation qui a pour but de faire émigrer le groupe phényliminé de la position 1 à la position 2. On peut admettre que la réaction est la même quand on chauffe le dérivé sulfonique, au sein de l'acide acétique et en présence d'aniline et que l'acide sulfonique que nous avons obtenu possède la constitution :

O

$NH-C^6H^5$

SO^3H

$N-C^6H^5$

d'un dérivé sulfonique de la phénylamino-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.

Or, jusqu'ici, aucun de ces produits n'ayant été décrit, on ne connait pas leurs propriétés. Nous avons été amenés ainsi à rechercher s'il ne serait pas possible de préparer des acides sulfoniques en sulfonant directement la phénylamino-2-phénylimino-naphtoquinone-1. Nous avons reconnu que ce composé se sulfone avec la plus grande facilité en donnant un mélange d'acides mono et disulfoniques dont la séparation a demandé un temps fort long jusqu'à ce que les conditions les plus favorables fussent déterminées. Dans ce qui suit, nous décrirons la préparation des dérivés mono et disulfonés.

Sulfonation de la phénylamino-naphtoquinone-anilide
(phénylamino-1-phénylimino-4-naptoquinone-1).

Acide monosulfonique. — Dans 120 gr. d'acide sulfurique concentré, placé dans un ballon refroidi par de l'eau glacée, on introduit lentement 30 gr. de phénylamino-naphtoquinone-anilide en évitant de dépasser 10°. Quant tout est introduit, on abandonne pendant 48 heures à la température du laboratoire et si une tâte n'est pas totalement soluble dans l'ammoniaque étendue et chaude, on chauffe au bain-marie à 40-50°, jusqu'à ce que ce résultat soit atteint. A ce moment, on verse sur 1 kg. de glace, laisse au repos pendant 3 ou 4 heures et essore les cristaux qui se sont déposés : la solution filtrée est peu colorée en violet clair. On lave le précipité sur filtre, avec une grande quantité d'eau, environ 1 l. 1/2: la coloration des eaux de lavage, très intense au début, diminue à la fin. Le produit violet noir est alors soumis à un épuisement avec de l'alcool aqueux bouillant formé par un mélange de 2 vol. d'eau + 1 vol. d'alcool. L'alcool se colore en violet et on répète 3 fois ce raitement avec 300 cc. d'alcool dilué bouillant et finalement on tessore et lave avec ce même mélange froid. Le précipité est alors dissous dans l'eau additionnée de carbonate de potassium sans

excès et on ajoute de l'alcool pour favoriser la dissolution. Le liquide filtré est refroidi lentement et abandonne de beaux feuillets rouges présentant un reflet brun jaunâtre.

Analyse. — 0gr,5468 de subst. ont donné 0gr,1033 de K^2SO^4 d'où trouvé : K 0/0, 8,46. — Calculé pour $C^{22}H^{15}ON^2(SO^3K)$: K = 8,32.

L'acide libre s'obtient en dissolvant le sel précédent dans le mélange d'eau et d'alcool, en y ajoutant à chaud un léger excès d'acide chlorhydrique et en refroidissant lentement. L'acide libre se dépose en gros cristaux noirs à reflets jaunâtres.

Analyses. — I. 0gr,4016 de subst. ont donné 0gr,2215 de $BaSO^4$. — II. 0gr,3300 de subst. ont fourni 0gr,2215 d'NH^3. — III. 0gr,2505 de subst, ont fourni 0gr,2215 d'NH^3. — D'où trouvé : S 0/0,7,57;N, 6,96; 6,77. — Calculé. pour $C^{22}H^{16}ON^2(SO^3H)$: S, 7,92; N, 6,9.

L'acide libre est insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violette, son sel de potassium est peu soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau bouillante et davantage encore dans l'alcool dilué et bouillant. Cet acide sulfonique présente les mêmes caractères généraux que celui que nous avons décrit au début de ce mémoire et que nous avons obtenu au départ du phénylamino-1-oxy-2-naphtalène, mais il s'en distingue par sa forme cristalline et par ses caractères de solubilité. Il est probable, par conséquent, que le groupement sulfonique occupe des positions différentes.

Acide disulfonique. — Les liquides hydroalcooliques, provenant du lavage de l'acide monosulfonique et qui sont colorés en violet, sont neutralisés par K^2CO^3 et la solution orangée est précipitée par KCl. Le précipité orange est redissous dans l'eau bouillante, dans laquelle il est très soluble, et par refroidissement il se dépose des cristaux rouges, qui, recristallisés une nouvelle fois dans l'eau ont été séchés à 105-110°, puis dans le vide et soumis à l'analyse.

Analyse. — 0,gr3647 de subst. ont donné 0gr,1045 de K^2SO^4 d'où trouvé : K 0/0, 13,5. — Calculé pour $C^{22}H^{14}ON^2(SO^3K)^2$: K, 13,93.

Il s'agit donc d'un sel de *potassium de l'acide disulfonique*. Cet acide s'obtient en quantité prépondérante en sulfonant de la manière suivante :

Dans 120 gr. de monohydrate, refroidi vers 10-15°, on introduit 30 gr. de phénylamino-naphtoquinone-anilide en évitant de dépasser la température de 15°, puis on abandonne pendant une vingtaine, d'heures à la température ordinaire. On verse alors sur 1 kg. de glace, ce qui fournit une solution fortement colorée tandis qu'il reste un précipité mordoré insoluble. On laisse décanter une nuit et essore lentement le précipité tenu, assez difficile à essorer. Le précipité est agité avec une solution de carbonate de potasse jusqu'à neutralité, il se forme alors un magmas jaune orangé gélatineux qui, en chauffant, se résout brusquement en une poudre cristalline rouge écarlate. Le produit est essoré et soumis à la dissolution fractionnée. On obtient ainsi des fractions dont la teneur en potassium 0/0 a été trouvée 12,91, 13,0, 13,02. Les por-

tions les plus solubles, recristallisées une nouvelle fois, ont donné **un** *sel de potassium* cristallisé en beaux cristaux rouge écarlate, à **reflets** jaunâtres qui constituent le sel pur.

Analyse. — 0gr,3609 de subst. ont donné 0,1109 de K^2SO^4 d'où trouvé : K 0/0, 13,77. — Calculé : 13,93.

Dans les dernières eaux-mères, il cristallise de beaux prismes orangé rouge foncé dont l'aspect est différent des cristaux précédents. Ce produit est un *hydrate* du disulfonate.

Analyse. — I. 1gr,2800 de subs. séchée dans le vide à 150° a perdu 0gr,0402. — II. — 0gr,3190 de sel desséché ont donné 0gr,0961 de K^2SO^4 d'où trouvé : H^2O 0/0, 3,14 : K, 13,5. — Calculé pour $C^{22}H^{14}ON^2(SO^3K)^2 + H^2O$, 3,11 ; K, 13,93.

Acide disulfonique libre. — On obtient l'acide libre en acidifiant une solution chaude du sel dipotassique, par un léger excès d'HCl ; il se dépose une poudre cristalline violette, qui est essorée et séchée dans le vide.

Analyses. — I. 0gr,2293 de subst. ont donné 0gr,2159 de $BaSO^4$. — II. 0gr,2560 de subst. ont fourni 0gr,2150 d'NH^3, soit trouvé S 0/0, 12,82 ; N, 5,74. — Calculé pour $C^{22}H^{14}ON^2(SO^3H)^2$: S, 13,2 ; N, 5,76.

En résumé, la sulfonation de la phénylamino-2-phényl-imino-4-naphtoquinone-1, fournit, suivant les conditions, un acide monosulfonique et un acide disulfonique dont les sels de potassium se distinguent par la faible solubilité du sel monopotassique, comparée à celle du sel dipotassique qui est très soluble dans l'eau chaude. Ces dérivés sulfonés présentent une remarquable aptitude à la cristallisation.

Propriétés tinctoriales. — Ces nouveaux composés dont la constitution est représentée par les formules :

O — NH-C^6H^5 — SO^3H — N-C^6H^5

O — NH-C^6H^5 — $(SO^3H)^2$ — N-C^6H^5

sans vouloir toutefois préjuger de la position qu'occupent les groupements sulfoniques, sont des composés dont les sels sont colorés en rouge et les acides libres en violet intense ; les sels sont solubles dans l'eau avec une coloration orangée. D'autre part, ils ont une constitution quinonique, ce sont là des conditions qui peuvent leur communiquer des propriétés tinctoriales. Effectivement, ces dérivés présentent une certaine affinité pour la laine qu'ils teignent en bain acide en nuance orangée, l'acide monosulfonique donnant une nuance plus terne. Les solidités de ces teintures ne présentant rien de remarquable, ces composés n'offrent pas

d'avantages qui puissent les rendre intéressants pour la pratique.

Mais comme ces composés présentent cependant une affinité certaine pour la laine, et qu'ils constituent véritablement des colorants acides teignant en bain acide, nous avons pensé qu'il serait intéressant de préparer les dérivés analogues d'autres arylido-naphtoquinones, afin de les examiner au point de vue de leurs propriétés tinctoriales.

Nous avons donc étudié la sulfonation des deux composés isomères suivants :

O — OH — N–C^6H^5 (I) et O — NH–C^6H^5 — O (II)

l'oxy-2-phénylimiuo-4-naphtoquinone-1 et la phénylamino-1-naphtoquinone-1.4.

Sulfonation de l'oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1 (I).

Ce composé s'obtient aisément, soit en faisant réagir l'aniline sur l'acide naphtoquinone-1.2-sulfonique-4 (acide de Boeniger) soit en hydrolysant l'oxy-2-diphénylimiuo-naptoquinone-1.4 dont nous avons décrit la préparation.

Monosulfonation. — On arrive à un acide monosulfonique en opérant dans les conditions suivantes :

On introduit lentement 25 gr. de produit sec et pulvérisé dans 75 gr. d'acide sulfurique à 100 0/0, la dissolution se fait avec dégagement de chaleur ; quand elle est terminée on iutroduit par petites portions 50 gr. d'oléum à 20 0/0 en laissant la température s'élever à 60-65°. On suit la marche de la sulfonation en examinant la solubilité progressive des tâtes dans le carbonate de soude et, quand la solubilité est complète, on laisse refroidir et verse sur 350 gr. de glace. Le précipité est filtré et lavé, puis le gâteau transformé en sel de potassium. Pour cela, il est délayé dans 250 gr. d'eau, neutralisé par du carbonate de potassium et le sel dissous à chaud est précipité par l'addition de 40 gr. de KCl. On laisse refroidir et filtre. On purifie le produit en le dissolvant dans 500 cc. d'eau bouillante et quelques gouttes de solution de K^2CO^3, filtre et laisse lentement cristalliser. On recueille ainsi environ 16 gr. de sel cristallisé :

Analyses. — I. $0^{gr},3725$ de subst. ont fourni $0^{gr},0897$ de K^2SO^4. — II. $0^{gr},3870$ de subst. ont fourni $0^{gr},0920$ de K^2SO^4 d'où trouvé : K 0/0, 10,82; 10,67. — Calculé pour $C^{16}H^{10}O^2N(SO^3K)$: K 0/0, 10,62.

Il s'agit donc bien d'un sel de l'acide monosulfonique $C^{10}H^4$: O.OH : N.C^6H^4(SO^{3}H).

Afin d'établir la constitution de cet acide, c'est-à-dire de déterminer la position du groupe sulfoné, le produit a été soumis à l'hydrolyse dans les conditions suivantes :

On chauffe à l'ébullition pendant 2 heures, 10 gr. de monosulfonate, avec 80 cc. d'eau et 9 cc. HCl concentré; on neutralise alors la plus grande partie de l'acide chlorhydrique par du carbonate de soude et on refroidit dans la glace. Le précipité cristallin est lavé à l'eau glacée, puis est repris par l'alcool bouillant; il reste un résidu insoluble faiblement coloré en rouge violacé. Celui-ci, cristallisé dans l'eau bouillante, est diazotable et copule ensuite avec les naphtols; il présente tous les caractères de l'*acide métanilique*. La solution alcoolique évaporée laisse un résidu jaune présentant les réactions de l'oxy-2-naphtoquinone-1.4.

Il en résulte que la constitution de l'acide monosulfonique doit être représentée par la formule :

O
—OH
N
SO^3H

L'introduction du groupe SO^3H en méta par rapport à l'azote est à mettre en parallèle à ce qui se passe quand on sulfone la phénylrosinduline; Fischer et Hepp ont montré, en effet, que dans ce cas le groupe sulfonique se place en méta dans le noyau phénylique (1).

N
N
N
C^6H^5
SO^3H

Disulfonation. — Si l'on augmente la proportion d'oléum il est facile d'arriver à un acide disulfonique. Ainsi, on dissout 50 gr. du

(1) FISCHER et HEPP, 18 , *Ann. Chem.*, t. 262, p. 237.

composé sec, dans 150 gr. d'acide sulfurique à 100 0/0 et ajoute lentement à la dissolution 100 gr. d'oléum à 20 0 0 en laissant la température s'élever graduellement, puis en laissant revenir à la température ordinaire. A ce moment, on rajoute 70 gr. d'oléum à 20 0/0 et chauffe au bain-marie vers 50-55° ; après 3 heures, une tâte se dissout dans l'acétate de soude étendu, on laisse alors reposer une nuit à la température ordinaire. On verse sur 500 gr. de glace, essore et lave avec un peu d'eau glacée le précipité brun qui est resté sur le filtre. Finalement il est dissous dans 500 cc. d'eau et la quantité nécessaire de carbonate de potassium, on filtre bouillant et par refroidissement il cristallise un composé rouge foncé, qui est essoré, lavé et séché : les eaux-mères concentrées fournissent une nouvelle cristallisation d'un sel moins pur.

Analyse. — I. 0gr,4110 de subst. ont donné 0gr,1477 de K^2SO^4 d'où trouvé : K 0/0, 16,14. — Calculé pour $C^{10}H^5O,OH.N.C^6H^4SO^3K)^2$: K 0/0, 16,08.

Il s'agit donc bien du sel de l'acide disulfonique.

Sulfonation de la phénylamino-2-naphtoquinone-1.4. (II)

La sulfonation de ce composé fournit, suivant les conditions, un acide mono ou un acide disulfonique.

Monosulfonation. — 25 gr. de phénylamino-2-naphtoquinone-1.4 préparée en chauffant l'oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone en solution acétique bouillante, sont introduits dans 10 fois leur poids d'acide sulfurique à 100 0 0 et le mélange est chauffé pendant 4 h. 1/2 à 50-55° au bain-marie. On verse alors sur 250 gr. de glace, filtre et lave avec un peau d'eau. Le précipité est repris par environ 150 cc. d'une solution de carbonate de potassium, il est transformé en sel de potassium qui se précipite en masse et qui est essoré et lavé avec une petite quantité d'eau. On reprend ce précipité par 500 cc. d'eau bouillante, filtre et laisse lentement cristalliser. Les cristaux sont essorés et les eaux-mères précipitées par KCl donnent un nouveau dépôt.

Analyses. — I. 0gr,4682 de subst. ont fourni 0gr,1127 de K^2SO^4. — II. 0gr,5025 de subst. ont fourni 0gr,1220 de K^2SO^4 d'où trouvé : K 0/0, 10,8 ; 10,9. — Calculé pour $C^{10}H^4(O^2)NH.C^6H^4.SO^3K$: K 0/0, 10,62.

Le monosulfonate ainsi obtenu forme des cristaux rouge brique solubles dans l'eau avec une coloration orangée.

Acide disulfonique. — Pour arriver à l'acide disulfonique on dissout 22gr,5 de produit sec dans 90 gr. d'acide sulfurique à 100 0 0, chauffe à 70° pendant 1 h. 1/2, puis ajoute 45 gr. d'oléum à 60 0/0 en continuant à chauffer pendant 7 heures. Lorsqu'une tâte est soluble dans l'acétate de soude, on verse sur la glace, neutralise l'acide sulfurique par la chaux, filtre et traite à la manière habituelle. Le liquide final brun foncé est ensuite évaporé, la chaux précipitée par le carbonate de potasse, la solution filtrée et évaporée jusqu'à cristallisation. Il se dépose une poudre cristalline

orangée qu'on essore et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Les eaux-mères laissent encore déposer des cristaux par concentration :

Analyses. — I. $0^{gr},3075$ de subst. ont donné $0^{gr},1092$ de K^2SO^4. — II. $0^{gr},3012$ de subst. ont donné $0^{gr},1110$ de K^2SO^4 d'où trouvé : K 0/0, 15,95. — Calculé pour $C^{10}H^4(O^2)NH.C^6H^3(SO^3K^2)$. — K, 16,08.

Propriété tinctoriale de ces acides snlfoniques.

On a déjà décrit ci-dessus les propriétés tinctoriales des dérivés de l'anilino-naphtoquinone-anilide, nous les résumons ici dans un tableau comparatif :

	Acide monosulfonique Teinture sur laine	Acide disulfonique Teinture sur laine
$C^{10}H^5$ =O (1), —NH—C^6H^5 (2), =N—C^6H^5 (4)	Orangé rougeâtre terne	Orangé rouge vif
$C^{10}H^5$ =O (1), —OH (2), =N—C^6H^5 (4)	Faible affinité	Orangé vif
$C^{10}H^5$ =O (1), —NH—C^6H^5 (2), =O (4)	Orangé	Jaune

Il est curieux de constater dans ce dernier cas, la différence entre l'acide mono et disulfonique. il est probable que l'acide disulfonique se trouve hydrolysé dans le bain de teinture, et que la teinte jaune de la laine soit due à l'oxynaphtoquinone ou à son dérivé sulfoné.

En résumé, tous ces composés quinoniques sont des colorants acides d'un type nouveau, mais qui ne présentent pas des caractères de solidité suffisante pour leur donner un intérêt pratique, Même les teintures chromatées n'offrent guère plus d'intérêt.

(Laboratoire de recherches de la Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis).

N° 148. — Contribution à l'étude de la stéréoisomérie géométrique dans la série cyclohexanique. Mémoire II. Diméthyl-2.5-cyclohexanols et diméthyl-2.5-cyclohexanone; par MM. Marcel GODCHOT et Pierre BEDOS.

(1.10.1925).

Dans le mémoire précédent (1), nous avons étudié la nature stéréochimique de l'*ortho*-méthylcyclohexanol obtenu dans l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la chlorhydrine du cyclohexane-

(1) *Bull.* (4), *t.* 37, *p.*

diol-1.2 et sur l'oxyde de cyclohexène. Il était intéressant de généraliser dans la série du cyclohexanol disubstitué les faits signalés antérieurement. Nous nous sommes proposés de déterminer à quels diméthyl-2.5-cyclohexanols stéréoisomères donnerait naissance l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur les chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols et sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène; l'exposé de ces recherches fera l'objet du présent mémoire.

Le point de départ des travaux que nous allons exposer a été le Δ_3-méthylcyclohexène, carbure liquide (Eb. = 102,5-103°,5 : Senderens) issu du para-méthylcyclohexanol par déshydratation; celui-ci nous a été livré par la Société Poulenc.

I. Chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol.

```
        CH-CH³
  H²C ⁄    ╲ CH²
     |       |
  H²C ╲    ⁄ CH-OH
        CH-Cl
```

Markownikoff (1), **en faisant agir** l'acide **hypochloreux sur un Δ_3-méthylcyclohexène actif, avait déjà obtenu, en 1904, une chlorhydrine** également active **sur la** lumière polarisée **Eb$_{10}$ = 115-117°, D$^0_0$ = 1,1224, D$^{20}_0$ = 1,1002, D$^{20}_{20}$ = 1,1026, (α)$_D$ = + 1°,11'42", qu'il estimait** être constituée par un mélange des deux **isomères possibles :**

```
        CH-CH³                      CH-CH³
  H²C ⁄    ╲ CH²              H²C ⁄    ╲ CH²
     |       |                   |       |
  H²C ╲    ⁄ CH-OH            H²C ╲    ⁄ CH-Cl
        CH-Cl                       CH-OH
```

Nous avons soumis le Δ_3-méthylcyclohexène **inactif à l'action de** l'acide hypochloreux naissant, par la méthode **à la chlorurée,** d'après les indications de **M. Detœuf (2) :**

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NHCl\end{matrix}\right. + HOH = CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right. + Cl\text{-}OH$$

D'après la théorie, l'action de l'acide **hypochloreux sur le Δ_3-**méthylcyclohexène peut conduire à deux **chlorhydrines isomères;** en effet, suivant que l'atome de chlore se fixe **eu para ou en méta** par rapport au radical -CH³, on peut obtenir un **chloro-2-méthyl-5-**

(1) Markownikoff, *Ann. d. Chem.*, 1904, t. 336, p. 319.
(2) Detœuf, *Bull. Soc. chim.* 1922, t. 31, p. 102 et 177.

cyclohexanol (I) ou un chloro-2-méthyl-4-cyclohexanol (II) :

CH-CH³
H²C CH²
H²C CH
CH
+ ClOH →

(I) CH-CH³ ; H²C, CH² ; H²C, CHOH ; CH-Cl

(II) CH-CH³ ; H²C, CH² ; H²C, CH-Cl ; CH-OH

Nous verrons dans la suite de cet exposé que cette réaction ne donne naissance qu'à un seul de ces deux isomères chimiques théoriquement possibles, et nous indiquerons dans un prochain mémoire les preuves expérimentales qui nous ont conduit à lui assigner la formule (I) répondant à un chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol.

Le produit brut de l'action de la chloro-urée sur le Δ_3-méthylcyclohexène est soumis à un premier fractionnement dans le vide, qui permet de séparer la chlorhydrine du carbure en excès et des dérivés polychlorés qui se forment toujours, d'ailleurs en quantité assez faible; après une deuxième distillation, on obtient avec un rendement de 80 à 85 0/0 une chlorhydrine brute bouillant sous 14 mm. de mercure entre 95 et 105°.

Comme nous le verrons plus loin, la théorie prévoit pour ce corps quatre formes stéréoisomériques. En soumettant environ 700 gr. de chlorhydrine ainsi purifiée à une série de fractionnements répétés menés très lentement, avec une colonne puissante, durant la distillation, le thermomètre monte graduellement sans arrêt net, et nous n'avons pas pu isoler de produits passant sous point fixe.

Cependant, si la proximité des points d'ébullition des stéréoisomères ne nous a pas permis de les séparer complètement, nous avons pu néanmoins scinder le produit brut en deux fractions (Eb_{14} = 95-98° et Eb_{14} = 99°-102°) possédant des propriétés physiques nettement différentes.

1° *Portion Eb_{14} = 95-98°.* — Cette portion est constituée par un liquide incolore, se colorant légèrement en jaune assez lentement, d'odeur piquante peu prononcée; sa densité à 13° est égale à 1,1049, et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est égal à 1,4852.

R. M. *Théorie pour $C^7H^{13}OCl$:* 38,68. — *Trouvé :* 38,53.

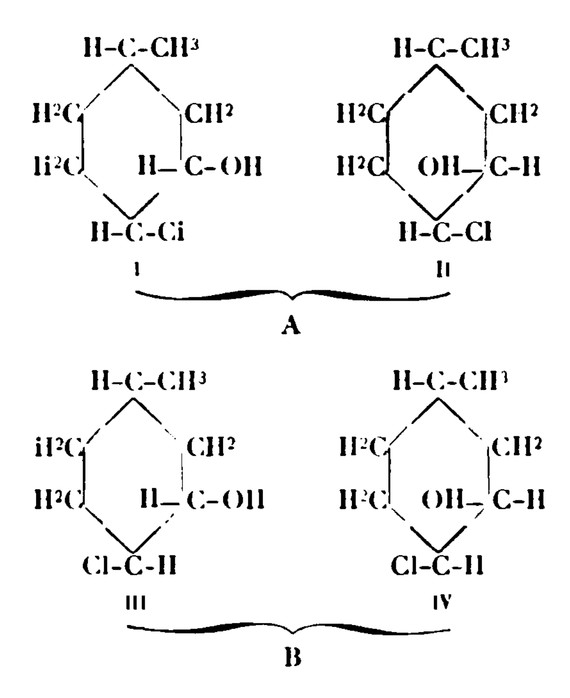
Analyse. — Subst., 0gr,446; AgCl, 0,4255; Cl 0/0, 23,58. — Théorie pour $C^7H^{13}OCl$: Cl 0/0, 23,90.

2° *Portion Eb_{14} = 99-102°.* — Cette portion est également constituée par un liquide incolore, d'odeur piquante; mais ses constantes sont assez *différentes :* D_4^{13} = 1,109; n_D^{13} = 1,4847.

R. M. *Théorie pour $C^7H^{13}OCl$:* 38,68. — *Trouvé :* 38,36.

Analyse. — Subst., $0^{gr},3995$; AgCl, 0,382; Cl 0/0, 23,65. — Théorie pour $C^7H^{13}OCl$: Cl 0/0, 23,90.

Il semble donc que l'action de l'acide hypochloreux sur le Δ_3-méthylcyclohexène conduit à un mélange de deux stéréoisomères : d'ailleurs ces faits sont parfaitement d'accord avec la théorie qui prévoit ces formes stéréoisomériques possibles pour une molécule possédant trois substitutions :



Nous verrons au cours de ce mémoire que l'existence de deux stéréoisomères est nettement vérifiée par l'expérience.

De plus, les recherches que nous allons exposer dans la suite nous permettent de donner dès maintenant, non sans réserves, quelques indications sur l'orientation des substitutions dans ces deux molécules.

1° La position relative dans l'espace de l'atome de chlore et du radical $-CH^3$ reste totalement inconnue, mais toujours la même (groupes de schémas A ou B), de sorte que ces deux stéréoisomères ne diffèrent que par l'orientation de la fonction alcool ;

2° La fraction $Eb_{14} = 99\text{-}102°$ correspond à un des schémas I ou IV dans lesquels l'atome de chlore et l'oxhydryle sont d'un même côté du plan de la molécule (cis), l'orientation du radical $-CH^3$ étant indéterminée ; la fraction $Eb_{14} = 95\text{-}98°$ correspond à un des schémas II ou III dans lesquels l'atome de chlore et l'oxhydryle sont de part et d'autre du plan de la molécule (trans).

Nous ferons connaître, au fur et à mesure, dans le cours de ce travail, les raisons qui nous ont permis de donner ces quelques indications.

II. Oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène.

```
          CH-CH³
    H²C /    \ CH²
        |     |
    H²C \    / CH \
          CH ———— O
```

Markownikoff (1) avait déjà obtenu, en 1904, un oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène actif sur la lumière polarisée, en traitant par la potasse aqueuse la chlorhydrine active mentionnée plus haut; les constantes de cet oxyde d'éthylène étaient $Eb_{735} = 146°$, $D_0^0 = 0,9550$; $D_{20}^{20} = 0,94102$, $D_0^{20} = 0,9396$; $(\alpha)_{D20} = +24°,51'$.

Tiffeneau (2), en 1914, a signalé l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène inactif obtenu par action de la potasse fondue sur l'iodhydrine correspondante, mais, à notre connaissance, il ne l'a jamais décrit.

Nametkin et Brussof (3) ont décrit, en 1923, l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène inactif, mais nous devons faire remarquer que leur mémoire dans les « Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft » date du mois de septembre 1923, alors que nous avions communiqué nos résultats (4) à l'Académie des Sciences depuis le 26 décembre 1922.

Les procédés utilisés pour la préparation de cet oxyde d'éthylène sont ceux que nous avons déjà indiqués pour l'oxyde de cyclohexène, c'est-à-dire l'oxydation directe du Δ_3-méthylcyclohexène par l'acide perbenzoïque ou l'action de la potasse fondue sur les halohydrines issues de ce carbure : nous ne nous étendrons pas sur les divers modes opératoires.

L'oxyde de cyclohexène obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes se présente sous la forme d'un liquide incolore, très mobile, d'odeur forte, bouillant à 146° (corr.) sous 760 mm. de mercure; sa densité à 14° est égale à 0,949, et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{14} = 1,4518$.

R. M. *Théorie pour* $C^7H^{12}O$ *:* 31,80. — *Trouvé:* 31,54.

Analyses. — 1° Subst., 0gr,3150; H^2O, 0,3147; CO^2, 0,8697; H 0/0, 11,09; C 0/0, 75,29; 2° subst., 0gr,3454; H^2O, 0,3170; CO^2, 0,9485; H 0/0, 10,18; C 0/0, 74,88. — Théorie pour $C^7H^{12}O$: H 0/0, 10,71; C 0/0, 75,00.

III. Action de l'iodure de méthyl-magnésium sur les chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols.

MM. Sabatier et Mailhe (5), en 1906, ont obtenu un diméthyl-2.5-cyclohexanol par hydrogénation catalytique du xylénol correspondant, à l'aide du nickel réduit; celui-ci possédait les constantes sui-

(1) Markownikoff, *Ann. d. Chem.*, 1904, t. **336**, p. 316.
(2) Tiffeneau, *C. R.*, 1914, t. 159, p. 771.
(3) Nametkin et Brussof, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1807-1810.
(4) Godchot et Bedos, *C. R.*, 1922, t. **175**, p. 1411.
(5) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 555.

vantes : Eb. = 178°,5 (corr.), $D_4^0 = 0,9218$; $D_4^{16} = 0,9073$, $n_D^{16} = 1,455$, phényl-uréthane F. 115° ; des quatre diméthyl-2.5-cyclohexanols dont la théorie permet de prévoir l'existence, c'est le seul qui soit connu à ce jour.

Nous nous sommes demandés si l'action de l'iodure de méthyl-magnésium séparément sur les deux chlorhydrines stéréoisomères issues du Δ_1-méthylcyclohexène et que nous avons isolées plus haut, ne conduirait pas à deux diméthyl-2.5-cyclohexanols différents au point de vue stéréochimique ; l'expérience a nettement confirmé ces prévisions.

1° *Action de l'iodure de méthyl-magnésium sur le chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol* (Eb_{14} = 95-97°).

12gr,8 de magnésium sont attaqués par 80 gr. d'iodure de méthyle dissous dans 300 cc. environ d'éther absolu ; lorsque l'attaque du métal est terminée, on ajoute goutte à goutte une solution de 40 gr. de chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol (Eb_{14} = 95-97°) dans 200 cc. d'éther ; la fonction alcool réagit d'abord sur une molécule d'iodure de méthyl-magnésium :

$$\text{(cycle : CH-CH}^3\text{, H}^2\text{C, CH}^2\text{, H}^2\text{C, CH-O}\boxed{\text{H}}\text{, CH-Cl)} + \boxed{\text{CH}^3\text{-}}\text{-MgI} \rightarrow \text{(cycle : CH-CH}^3\text{, H}^2\text{C, CH}^2\text{, H}^2\text{C, CH-O-MgI, CH-Cl)} + \text{CH}^4$$

Après un repos d'une ou deux heures, à l'abri de l'humidité, on distille l'éther au bain-marie ; lorsque le solvant est presque tout évaporé, la température s'élevant jusque vers 100°, la réaction entre l'atome de chlore et une deuxième molécule d'iodure de méthyl-magnésium se déclenche avec violence, accompagnée d'un fort dégagement de chaleur ; les dernières quantités d'éther distillent avec une extrême rapidité, et la masse se boursoufle, comme nous l'avons déjà signalé dans le cas de l'α-chlorocyclohexanol et de l'oxyde de cyclohexène :

$$\text{(cycle : CH-CH}^3\text{, H}^2\text{C, CH}^2\text{, H}^2\text{C, CH-O-MgI, CH-}\boxed{\text{-Cl}}\text{)} + \text{CH}^3\text{-}\boxed{\text{MgI}} \rightarrow \text{(cycle : CH-CH}^3\text{, H}^2\text{C, CH}^2\text{, H}^2\text{C, CH-O-MgI, CH-CH}^3\text{)} + \text{Mg}\begin{smallmatrix}\text{I}\\ \text{Cl}\end{smallmatrix}$$

Lorsque la masse visqueuse est revenue à la température ambiante, on opère la décomposition par l'eau avec précaution, en refroidissant extérieurement le ballon, puis on dissout la magnésie avec de l'acide chlorhydrique étendu et on extrait le produit à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, puis au bicarbonate de soude et séchée ensuite sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on soumet le produit à un premier

fractionnement dans le vide, afin d'éliminer les dérivés iodés qui se forment en quantité d'ailleurs assez faible. Deux distillations à la pression atmosphérique permettent de séparer un mélange de deux diméthyl-2.5-cyclohexanols bouillant entre 169 et 175° (non corrigé) de petites quantités de carbure provenant de leur déshydratation.

Deux opérations portant sur 40 gr. de chlorhydrine nous ont fourni 43 gr. de diméthylcyclohexanol au lieu des 70 gr. prévus par la théorie, soit un rendement de 60 0/0.

Nous avons essayé de faire réagir cet alcool sur l'isocyanate de phényle : nous n'avons obtenu qu'un produit huileux souillé de diphényl-urée, et que nous n'avons pas pu amener à cristallisation. Par contre l'obtention de l'allophanate se fait sans difficulté.

Allophanate. — Nous avons fait réagir l'acide cyanique sur ce mélange d'alcools d'après la technique indiquée par M. Béhal (1).

L'allophanate brut est soumis à une série de cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu. La majeure partie du produit se présente alors sous la forme de petits cristaux groupés en mamelons et fusibles à 125° ; comme le montre le dosage de l'azote, ce corps répond à la formule de l'allophanate d'un diméthyl-2.5-cyclohexanol.

Analyse. — Subst., 0gr,1613 ; H^2SO^4 *n*/10, 15cc,8 (corr.), N 0/0, 13,43. — Théorie pour $C^{10}H^{18}O^3N^2$: N 0/0, 13,08.

Nous devons signaler que cet allophanate F. 125° est toujours accompagné de petites quantités d'un allophanate fusible à température plus élevée et beaucoup moins soluble dans l'alcool, ce qui permet de le séparer assez facilement. Ce dernier provient, comme nous allons le voir, de l'existence dans le chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol à point d'ébullition le plus bas (Eb_{14} = 95-97°) d'une certaine quantité de son isomère stéréochimique (Eb_{14} = 103-105°) qu'il est impossible d'éliminer d'une façon parfaite à cause de la proximité trop grande de leurs points d'ébullition.

2° *Action de l'iodure de méthyl-magnésium sur le chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol* (Eb_{14} = 103-105°).

Le chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol (Eb_{14} = 103-105), traité par l'iodure de méthyl-magnésium dans les mêmes conditions que son isomère stéréochimique, fournit, lui aussi, un mélange de diméthyl-2.5-cyclohexanols bouillant entre 169 et 175° (non corrigé) sous la pression atmosphérique ; le rendement est abaissé en moyenne à 50 0/0 du rendement théorique.

Allophanate. — Nous avons fait réagir de même l'acide cyanique sur ce mélange d'alcools ; une série de cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu permet de séparer du produit brut une grande quantité d'un allophanate constitué par de petits cristaux groupés en mamelons et fusibles vers 157-158°, et, dans les eaux-mères, une faible proportion d'allophanate F. 125° provenant, comme nous l'avons vu, de la chlorhydrine Eb_{14} = 95-97° incomplètement éliminée. Le dosage de l'azote dans la portion F. 157-158° montre que ce

(1) Béhal, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. 25, p. 473.

corps répond bien à la formule de l'allophanate d'un diméthyl-2.5-cyclohexanol.

Analyse. — Subst., $0^{gr},212$; V à 15°, $24^{cc},8$; H_0 — *f*. 747 mm.; N 0/0, 13,63. — Théorie pour $C^{10}H^{18}O^3N^2$: N 0/0, 13,08.

Cet allophanate, assez soluble dans l'alcool absolu à chaud, l'est excessivement peu à froid; en se déposant il entraîne toujours une petite quantité d'acide cyanique qu'il est très difficile d'éliminer complètement : nous pensons devoir attribuer cette petite élévation de la teneur en azote de ce corps à la présence de cette impureté.

En résumé, l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur les fractions de têtes et de queues de la distillation de la chlorhydrine brute issue du Δ_3-méthylcyclohexène conduit à deux diméthyl-2.5-cyclohexanols nettement caractérisés respectivement par les allophanates F. 125° et F. 157-158°; ce fait confirme bien l'existence dans ce produit de deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols, que nous avions déjà affirmée plus haut, et qui nous avait permis d'expliquer la manière dont il se comportait à la distillation.

Lorsque nous avons indiqué la technique employée, nous avons tenu à montrer comment réagit l'iodure de méthyl-magnésium sur la chlorhydrine : le groupement -OH réagit sur une première molécule d'organo-magnésien pour donner >CH-O-MgI qui par action de l'eau regénère la fonction alcool; ensuite l'atome de chlore est arraché sous forme de $Mg<^{I}_{Cl}$ par une deuxième molécule, et remplacé par le radical $-CH^3$. Donc la position, d'une part, de la fonction alcool dans les chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols et dans les diméthyl-2.5-cyclohexanols, d'autre part, de l'atome de chlore et du radical méthyle dans ces deux composés, reste la même. Cette remarque nous sera d'une grande utilité pour la détermination des formules de constitution de ces composés.

IV. Action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène.

Nous avons vu que l'action des organo-magnésiens sur l'oxyde de cyclohexène conduit aux homologues ortho-substitués du cyclohexanol; l'existence d'une substitution dans la molécule de l'éther-oxyde mis en œuvre complique le problème. En effet, si on fait agir l'iodure de méthyl-magnésium, par exemple, sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène, le noyau oxygéné formant la fonction oxyde d'éthylène peut théoriquement s'ouvrir de deux manières pour donner naissance soit au diméthyl-2.5-cyclohexanol, soit au diméthyl-2.4-cyclohexanol :

```
        CH-CH³                 CH-CH³                   CH-CH³
       /      \               .  5   \                 /  4   \
  H²C          CH²       H²C          CH²          H²C          CH²
   |            |         |           1|            |          2|
  H²C          CH        H²C    2     CH-OH        H²C    1     CH-CH³
       \      /   \           \      /                  \      /
        CH ------- O           CH-CH³                   CH-OH
```

De plus, chacun de ces alcools possédant trois carbones asymétriques peut théoriquement exister sous quatre formes stéréoisomériques. L'expérience va nous montrer que cette réaction ne conduit qu'à un seul de ces diméthylcyclohexanols, et nous indiquerons dans un mémoire suivant les arguments qui nous ont permis de lui attribuer la constitution d'un diméthyl-2.5-cyclohexanol.

$12^{gr},8$ de magnésium sont attaqués par 80 gr. d'iodure de méthyle dissous dans 300 cc. environ d'éther absolu ; lorsque l'attaque du métal est terminée, on ajoute goutte à goutte une solution de 26 gr. d'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène dans 200 cc. d'éther Après un repos d'une ou deux heures, à l'abri de l'humidité, on distille l'éther au bain-marie. Lorsque le solvant est presque tout évaporé, parfois la transposition moléculaire se déclenche, comme nous l'avons déjà signalé pour l'oxyde de cyclohexène, et la masse se boursoufle assez modérément ; d'autre fois, la transposition semble ne pas se produire : dans ce cas, pour être sûr de l'effectuer, il suffit de chauffer le produit pendant deux heures au bain d'huile vers 200-230°.

$CH-CH^3$ / H^2C / CH^2 / H^2C / CH / CH——O → $CH-CH^3$ / H^2C / CH^2 / H^2C / CH / CH——$O<{}^{MgI}_{CH^3}$ → $CH-CH^3$ / H^2C / CH^2 / H^2C / $CH-O-MgI$ / $CH-CH^3$

Lorsque la masse visqueuse est revenue à la température ambiante, on opère la décomposition par l'eau : cette réaction, très violente, doit être menée avec précaution, en refroidissant le ballon extérieurement ; ensuite on dissout la magnésie avec de l'acide chlorhydrique étendu et on extrait le produit à l'éther. La solution éthérée, lavée à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de soude, est séchée ensuite sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on soumet le produit à un premier fractionnement dans le vide afin d'éliminer de petites quantités de dérivés iodés. Deux distillations à la pression atmosphérique permettent d'obtenir le diméthyl-2.5-cyclohexanol bouillant vers 173-174° (corr.).

Nous avons reconnu qu'il y a un avantage réel à employer un grand excès d'iodure de méthyl-magnésium ; pour une molécule d'éther-oxyde, il est bon d'utiliser, comme dans le cas de l'oxyde de cyclohexène, deux molécules d'organo-magnésien au lieu d'une seule nécessitée par la théorie. Dans ces conditions, la transposition moléculaire est beaucoup moins violente, ce qui permet d'opérer sur de plus grandes quantités, et les rendements sont plus que doublés : trois opérations portant sur 26 gr. d'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène nous ont fourni 57 gr. de diméthyl-2.5-cyclohexanol, soit un rendement de 64 0/0 du rendement théorique.

Cet alcool, comme ceux que nous avons obtenus à partir des chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols, n'a fourni avec l'isocyanate de phényle qu'un produit huileux qu'il nous a été impossible d'amener à cristallisation.

Allophanate. — Ce diméthyl-2.5-cyclohexanol, traité par l'acide

cyanique dans les mêmes conditions que les précédents, donne naissance à un allophanate solide. Celui-ci, après une série de cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu, fournit une très grande proportion de petits cristaux groupés en mamelons et fusibles vers 157-158° : cet allophanate est identique en tous points à celui qu'on obtient à partir du diméthyl-2.5-cyclohexanol issu du chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol Eb_{14} = 103°-105°.

Dans les dernières eaux-mères de cristallisation, on trouve une très faible quantité de cristaux dont il est difficile de remonter le point de fusion au-dessus de 140-145°. On pourrait admettre que ces portions sont constituées par des mélanges d'allophanate F. 157-158° et F. 125°; cependant, étant donnée la très faible proportion de ces produits, on ne peut guère affirmer la présence de l'allophanate F. 125°, et il est plus logique d'attribuer cet abaissement du point de fusion à la présence d'une trace, soit d'alcool n'ayant pas réagi sur l'acide cyanique, soit d'uréthane qui, d'après M. Béhal, se forme toujours en petite quantité dans la préparation des allophanates.

Il semble donc que l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène donne naissance à un seul diméthyl-2.5-cyclohexanol identique à celui qu'on obtient à partir du chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol Eb_{14} = 103-105°.

V. Diméthyl-2.5-cyclohexanols.

CH-CH³
H²C CH²
H²C CH-OH
CH-CH³

Régénération de leurs allophanates.

Nous venons de voir que l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur les chloro-2-méthyl 5-cyclohexanols et sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène permet de préparer deux diméthyl-2.5-cyclohexanols donnant chacun un allophanate bien défini (F. 157-158° et F. 125°) ; il était naturel de songer à en régénérer les alcools, afin de les obtenir à l'état pur et de pouvoir les comparer.

L'allophanate est traité vers 100° par une solution étendue de potasse ; la saponification, assez lente, nécessite environ une heure de chauffe au bain-marie bouillant :

CH-CH³
H²C CH²
H²C CH-O-CO-NH-CO-NH² + H²O
CH-CH³

CH-CH³
H²C CH²
→ H²C CH-OH + CO(NH²)(NH²) + CO²
CH-CH³

Lorsque la réaction est terminée, on extrait le produit à l'éther; la solution éthérée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation du solvant au bain-marie, on soumet le produit à un premier fractionnement dans le vide afin de séparer sans décomposition une petite quantité d'allophanate non saponifié : en effet, comme l'a montré M. Grandière (1), les allophanates se décomposent quelques degrés au-dessus de leur point de fusion en libérant l'alcool et l'acide cyanique, et ceux-ci se recombinent à froid au moment de la condensation des vapeurs. Une distillation à la pression atmosphérique permet ensuite d'obtenir le diméthyl-2.5-cyclohexanol à l'état pur.

Diméthyl-2.5-cyclohexanol cis.

```
         CH-CH3
        /      \
    H2C          CH2
     |            |
    H2C    H     C-OH
        \      /
        H-C-CH3
```

L'allophanate F. 157-158°, obtenu à partir du diméthyl-2.5-cyclohexanol issu soit du chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol $Eb_{14} = 103$-105°, soit de l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène et saponifié comme il vient d'être dit par la potasse, fournit un diméthyl-2.5-cyclohexanol *cis*. Celui-ci se présente sous la forme d'un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant très régulièrement à 175° (corr.) sous une pression de 760 mm. de mercure ; sa densité à 17° est égale à 0,9066 et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{17} = 1.45217$ (2).

R. M. *Théorie pour* $C^8H^{16}O$: 38,34. — *Trouvé* : 38,09.

Analyse. — Subst., 0gr,1995; H^2O, 0,2280; CO^2, 0,5465; H 0/0, 12,69; C 0/0, 74,70. — Théorie pour $C^8H^{16}O$: H 0/0, 12,50; C 0/0, 75,00.

Diméthyl-2.5-cyclohexanol trans.

```
         CH-CH3
        /      \
    H2C          CH2
     |            |
    H2C    H-    C-OH
        \      /
        CH3-C-H
```

L'allophanate F. 125°, saponifié dans les mêmes conditions, fournit un diméthyl-2.5-cyclohexanol *trans*. Celui-ci se présente

(1) GRANDIÈRE, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 187.

(2) Dans une note préliminaire aux « Comptes Rendus de l'Académie des Sciences », nous avions donné les constantes du diméthyl-2.5-cyclo-

sous la forme d'un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant très régulièrement à 177° (corr.) sous une pression de 760 mm. de mercure ; sa densité à 17° est égale à 0,9079, et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{17} = 1,45147$.

R. M. *Théorie pour $C^8H^{16}O$* : 38,34. — *Trouvé* : 38,20.

Analyse. — Subst., 0g,2015; H^2O, 0,2320; CO^2, 0,5585; H 0/0, 12,79; C 0/0, 74,90. — Théorie pour $C^8H^{16}O$: H 0/0, 12,50; C 0/0, 75,00.

En résumé, la saponification des éthers allophaniques F. 157-158° et F. 125°, obtenus comme il a été dit plus haut, nous a permis de préparer à l'état pur deux diméthyl-2.5-cyclohexanols inconnus jusqu'à ce jour. Nous avons attribué la structure d'un *cis* à l'alcool issu de l'allophanate F. 157-158°, pour rappeler son mode de formation à partir de l'oxyde de cyclohexène : le terme *cis* se rapporte à la fonction alcool et au radical méthyle placé en ortho par rapport à lui, l'orientation du deuxième radical $-CH^3$ restant pour l'instant inconnue. Comme, d'autre part, nous allons voir que l'orientation des deux groupements méthyle est la même dans les deux diméthyl-2.5-cyclohexanols que nous venons de décrire, l'orientation de l'oxhydryle variant seule, nous avons, par suite, attribué la structure d'un *trans* à l'alcool issu de l'allophanate F. 125°.

VI. Diméthyl-2.5-cyclohexanone.

$CH-CH^3$
H^2C CH^2
H^2C $C=O$
$CH-CH^3$

MM. Sabatier et Mailhe (1), en 1906, ont décrit une diméthyl-2.5-cyclohexanone obtenue soit par oxydation chromique du diméthyl-2.5-cyclohexanol préparé par hydrogénation catalytique du xylénol correspondant à l'aide du nickel réduit, soit par déshydrogénation catalytique de cet alcool sur le cuivre réduit ; cette cétone bouillait à 176° sous la pression atmosphérique et donnait une semicarbazone fusible à 155°.

Wallach (2), en 1913, a fait la synthèse d'une diméthyl-2.5-cyclohexanone par déshydratation du diméthyl-1.4-cyclohexane-

hexanol *cis* issu de l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène, exempt, comme nous l'avons indiqué, de son isomère stéréochimique (allophanate F. 125°), mais non régénéré de son allophanate F. 157-158° ; elles étaient : $Eb._{760} = 173-174°$ (corr.), $D_{18}^{18} = 0,9106$, $n_D^{18} = 1,452$ (Godchot et Bedos, *C. R.*, 1922, t. 175, p. 1411).

R. M. *Théorie pour $C^8H^{16}O$: 38,34. — Trouvé : 37,91.*

(1) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, 1906, t. 142, p. 555.

(2) Wallach, *Ann. d. Chem.*, 1913, t. 397, p. 192.

diol-1.2, d'après le processus suivant :

$$\begin{array}{ccc} CH{-}CH^3 & & CH{-}CH^3 & & CH{-}CH^3 \\ H^2C \quad CH^2 & & H^2C \quad CH^2 & & H^2C \quad CH^2 \\ H^2C \quad CH{-}OH & \rightarrow & H^2C \quad C{-}OH & \rightarrow & H^2C \quad C{=}O \\ C{<}^{OH}_{CH^3} & & C{-}CH^3 & & CH{-}CH^3 \end{array}$$

cette cétone possédait les caractéristiques suivantes : Eb. = 178°, D_{20} = 0,9025, n_D^{20} = 1,4446, semicarbazone F. 175-176°, oxime F. 108-109°.

Leser (1), Kötz et Bieber (2), Harding, Haworth et Perkin (3), Kötz et Blendermann (4) ont décrit diverses synthèses de la diméthyl-2.5-cyclohexanone inactive ou active. Sans nous étendre davantage sur les travaux de ces divers auteurs, citons seulement que Wallach *loc. cit.*, dans une bibliographie très détaillée a passé en revue ces divers modes de synthèse et les caractéristiques de la cétone engendrée dans chaque cas. D'après lui, la diméthyl-2.5-cyclohexanone qu'il a obtenue est identique à celle de MM. Sabatier et Mailhe, malgré la différence des points de fusion des semicarbazones : il estime, en effet, que l'*Art de chauffer* a une très grande influence sur le point de fusion de la semicarbazone de cette cétone, ce qui explique la divergence des divers chimistes pour ce point de fusion (155°, 167°, 176-177°) ; le point de fusion de l'oxime serait plus caractéristique.

Quoi qu'il en soit, ayant fait la synthèse de la diméthyl-2.5-cyclohexanone de MM. Sabatier et Mailhe par une voie que nous indiquerons dans un prochain mémoire, nous avons pu vérifier que le point de fusion de sa semicarbazone, pris au bain de mercure, sans précaution spéciale, est nettement 155°, comme l'avaient indiqué ces chimistes.

Comme la théorie prévoit pour la diméthyl-2.5-cyclohexanone deux formes stéréoisomériques possibles correspondant chacune à deux diméthyl-2.5-cyclohexanols, il nous a paru intéressant de rechercher si les deux diméthyl-2.5-cyclohexanols (allophanates F. 157-158° et F. 125°) décrits plus haut correspondaient à deux cétones différentes ou à une seule ; dans ce but. nous les avons soumis, chacun séparément, à l'action oxydante de l'acide chromique.

Oxydation chromique du diméthyl-2.5-cyclohexanol cis (allophanate F. 157-158°). — 23gr,6 de diméthyl-2.5-cyclohexanol *cis*, provenant de l'action de l'iodure de méthyl-magaésium sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène, traités par l'acide chromique en solution acétique, d'après la technique habituelle, fournissent, après les

(1) Leser, *Bull. Soc. chim.*, 1901, t. **25**, p. 199.
(2) Kötz et Bieber, *Ann. d. Chem.*, 1907, t. **357**, p. 202.
(3) Harding, Haworth et Perkin, *Chem. Centralbl.*, 1909 (I), 289.
(4) Kötz et Blendermann, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 3704.

divers traitements, 17 gr. de diméthyl-2.5-cyclohexanone passant à la distillation entre 171 et 173° (rendement 73 0/0).

Les essais d'obtention d'oxime ne nous ont fourni qu'un produit huileux. Par contre, cette cétone, traitée par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude en solution hydro-alcoolique fournit dans des conditions tout à fait favorables une semicarbazone cristallisée ; celle-ci, purifiée par cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu se présente sous la forme d'écailles fusibles très nettement à 122°.

Analyse. — Subst., 0gr,210; V, 41cc,6 à 17°; H_0-f, 747mm,5; N 0/0, 22,95. — Théorie pour $C^9H^{17}ON^3$: N 0/0, 22,95.

Oxydation chromique du diméthyl-2.5-cyclohexanol ***trans*** *(allophanate F. 125°).* — Le diméthyl-2.5-cyclohexanol *trans* (allophanate F. 125°), issu du chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol Eb_{14} = 95-98° par action de l'iodure de méthyl-magnésium, oxydé par l'acide chromique dans les mêmes conditions que son isomère *cis* (allophanate F. 157-158°) engendre de même, avec un rendement de 60 0/0 environ une diméthyl-2.5-cyclohexanone Eb. = 171-173°, fournissant une semicarbazone fusible à 122°. Cette cétone est identique en tous points à la diméthyl-2.5-cyclohexanone déjà obtenue à partir de l'alcool *cis;* de plus, nous avons vérifié qu'un mélange des deux semicarbazones fond encore à 122°.

Régénération de la diméthyl-2.5-cyclohexanone de ***sa semicarbazone*** *F. 122°.* — La semicarbazone de cette cétone se faisant avec un rendement à peu près quantitatif, il était intéressant d'en régénérer la diméthyl-2.5-cyclohexanone, afin de l'obtenir à l'état pur.

Le dérivé cristallisé pur (F. 122°) est traité par l'acide sulfurique étendu ; un léger chauffage au bain-marie suffit à mettre en liberté presque immédiatement la cétone qui se rassemble à la surface du liquide. On l'entraîne par un courant de vapeur d'eau, ou l'extrait ensuite à l'éther, et on sèche la solution éthérée sur du sulfate de soude anhydre ; après évaporation du solvant au bain-marie, on distille le produit qui bout très régulièrement à 171° (corr.) sous la pression atmosphérique.

La diméthyl-2.5-cyclohexanone (semicarbazone F. 122°) se présente sous la forme d'un liquide très mobile, incolore, d'odeur très agréable rappelant la menthe, Eb_{760} = 171° (corr.); sa densité à 16° est égale à 0,9044 et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est n_D^{16} = 1,4427.

R. M. *Théorie pour $C^8H^{14}O$:* 37,01. — *Trouvé :* 36,92.

Analyse. — Subst., 0gr,193; H^2O, 0,189; CO^2, 0,585; H 0/0, 10,87; C 0/0, 76,08. — Théorie pour $C^8H^{14}O$: H 0/0, 11,11; C 0/0, 76,19.

En résumé, l'oxydation chromique de chacun des deux diméthyl-2.5-cyclohexanols (allophanates F. 157-158° et F. 125°), obtenus par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'oxyde du Δ_1-méthyl-cyclohexène et sur les chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols, conduit à une même diméthyl-2.5-cyclohexanone, semicarbazone F. 122°, qui n'avait pas encore été obtenue antérieurement à nos recherches.

Si nous conservons aux divers composés étudiés les formules de constitution que nous leur avons déjà attribuées, et que nous confirmerons dans un prochain mémoire, nous pouvons tirer de ces faits les conclusions suivantes :

1° L'action de l'acide hypochloreux sur le Δ_3-méthylcyclohexène donne naissance à deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols qui, par action de l'iodure de méthyl-magnésium, engendrent deux diméthyl-2.5-cyclohexanols différents, nettement caractérisés par leurs allophanates (F. 157-158° et F. 125°).

2° Les deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols, d'une part, les deux diméthyl-2.5-cyclohexanols, d'autre part, conduisant à la même diméthyl-2-5-cyclohexanone (semicarbazone F. 122°), possèdent respectivement la même formule de constitution et par suite ne diffèrent que par une isomérie stéréochimique d'ordre géométrique.

3° Pour la même raison, les deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols ou les deux diméthyl-2.5-cyclohexanols semblent ne différer au point de vue stéréochimique que par l'orientation du groupement fonctionnel -OH, l'orientation des deux autres groupements restant la même dans tous les cas.

4° Comme nous l'avons indiqué plus haut, nous avons attribué la structure d'un *cis* au diméthyl-2.5-cyclohexanol, allophanate F. 157-158°, pour rappeler son mode de formation à partir de l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène : le terme *cis* se rapporte à la fonction alcool et au radical méthyle placé en ortho par rapport à lui (*cis : ol-méthyl-2*), l'orientation du deuxième radical $-CH^3$ restant pour l'instant inconnue. Comme, d'autre part, l'orientation des deux groupements méthyle est la même dans les deux diméthyl-2-5-cyclohexanols, l'orientation de l'oxhydryle variant seule, nous avons, par suite, attribué la structure d'un *trans* au diméthyl-2.5-cyclohexanol, allophanate F. 125° (*trans : ol-méthyl-2*).

De même, nous avons attribué au chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol $Eb_{14} = 103\text{-}105°$ la structure d'un *cis* (*cis : ol-chloro*), et au chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol $Eb_{14} = 95\text{-}97°$ la structure d'un *trans* (*trans : ol-chloro*).

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

N° 149. — Sur la réduction de la dicéto-2.5-pipérazine; par M. M. GAWRILOFF.

(6.7.1925.)

En tenant compte du fait que la molécule des albuminoïdes contient probablement, à côté de groupements polypeptidiques, aussi des groupements appartenant au type des anhydrides des acides aminés, j'ai entrepris, sur les conseils de M. le professeur N. D. *Zelinsky*, l'étude de ces anhydrides, et, en particulier, celle de leur *réduction*.

En *réduisant* la leucine-imide, soit par distillation avec la poudre

zine, soit de par le sodium et l'alcool, Cohn (1) semble avoir obtenu de la dibutylpipérazine.

E. Hoyer (2) a réussi à réduire, bien qu'avec un faible rendement, la diméthyldicétopipérazine en diméthylpipérazine.

Heimrod (3) a soumis les anhydrides des acides aminés à la réduction électrolytique et a obtenu (avec des rendements de 10-12 0/0) les imino-aldéhydes correspondantes, mais pas de dérivés de la pipérazine.

J'ai effectué la réduction de la dicétopipérazine par le sodium en solution dans l'alcool amylique. L'alcool éthylique ne se prête pas à cette réaction en raison de la faible solubilité de la dicétopipérazine dans ce véhicule. D'autre part, l'anhydride se dédouble dans ces conditions presque entièrement avec formation d'amino-éthanol.

L'étude des produits formés dans la réduction de la dicétopipérazine par le sodium et l'alcool amylique m'a permis d'isoler cinq bases. J'ai pu constater que dans ces conditions, il se fait une dégradation profonde de la molécule : 50 0/0 de l'azote total sont éliminés sous forme d'ammoniaque, 25 0/0 des bases formées sont constituées par de l'amino-éthanol et 15 0/0 seulement se retrouvent sous forme de pipérazine. A côté de ces produits, il s'en forme encore deux autres, dont la formation est due à la présence de l'alcool amylique. Ce sont l'amylamine et l'amyl-éthanolamine : C_5H^{11}-NH-CH^2-CH^2.OH.

Partie expérimentale.

Réduction de la 2.5-dicétopipérazine en solution dans l'alcool amylique. — 12 gr. de dicétopipérazine finement pulverisée sont dissous dans 3 litres d'alcool amylique anhydre et bouillant et réduits par addition de 160 gr. de sodium. La température du bain d'huile, qui est à 150° au début de la réaction, est élevée progressivement jusqu'à 216-220°, jusqu'à dissolution complète du métal. L'hydrogène dégagé traverse un laveur contenant de l'acide chlorhydrique.

Quand tout le sodium est dissous, la solution est acidulée par HCl dilué (1 : 2), l'alcool amylique est chassé par un courant de vapeur d'eau, la solution acide résiduelle est fortement alcalinisée et distillée à la vapeur. Le produit distillé (2 litres environ) est acidulé à l'HCl et évaporé à sec au bain-marie. On obtient ainsi 9 gr. de chlorhydrates secs. Le chlorhydrate de la base entrainée par l'hydrogène, provenant du flacon laveur, pèse 0gr,45.

J'ai soumis ainsi à la réduction en tout 57gr,5 de dicétopipérazine et j'ai obtenu 42 gr. de chlorhydrates de bases distillées à la vapeur et 2gr,5 de chlorhydrates de bases volatiles, entrainées par

(1) Cohn, *Zeit. physiol. Ch.*, 1897, t. **22**, p. 170 ; 1900, t. **29**, p. 283.
(2) E. Hoyer, *Zeit. physiol. Ch.*, t. **34**, p. 347.
(3) Heimrod, *Zeit. physiol. Ch.*, 1914, t. **47**, p. 338.

le courant d'hydrogène. Ce dernier chlorhydrate était formé exclusivement de NH^4Cl.

Le mélange des chlorhydrates des bases distillées a été décomposé par NaOH à 50 0/0 et la solution épuisée à l'éther, pendant 48 heures, dans un extracteur continu. En distillant l'éther, ce dernier entraîne avec lui une base volatile qu'on isole en lavant l'éther distillé à l'ac. sulfurique dilué Cette solution acide est de nouveau alcalinisée et les bases sont chassées par distillation à la valeur, en les recueillant dans HCl. L'évaporation de cette dernière solution a donné 3gr,2 de chlorhydrate sec, partiellement soluble dans l'alcool absolu. La partie insoluble est formée de NH^4Cl; la partie soluble est prépipitée par addition d'éther et séchée dans le vide. P. F. 196°. Rt 0gr,2.

L'analyse du chloroplatinate correspondant à ce dernier chlorhydrate a donné des résultats qui concordent avec la composition du chloroplatinate de l'amylamine, formée, comme sous-produit, par action de l'ammoniaque sur l'alcool amylique.

Analyse. — Subst., 0gr,1950; Pt 0gr,0653. — Trouvé : Pt 0/0, 33.49. — Calculé pour $(C^5H^{11}NH^2.HCl)^2.PtCl^4$: Pt 0/0, 33.39.

Les bases non entraînées par les vapeurs d'éther sont redissoutes dans un peu d'éther frais et desséchées sur KOH. Quand on distille l'éther, on observe qu'une partie des bases est de nouveau entraînée par les vapeurs de ce dernier. La base entraînée a été transformée en chloroplatinate, dont l'analyse a montré que c'était de l'amino-éthanol.

Analyse. — Subst., 0gr,2000; Pt 0gr,0645. — Trouvé : Pt 0/0, 37,25. — Calculé pour $(OH\ CH^2.CH^2.NH^2.HCl)^2PtCl^4$: Pt 0/0, 36.82.

Les bases restées après la distillation de l'éther (13 gr.) ont donné, après trois tours de rectification sous 738 mm., les fractions suivantes :

		gr
I.	70-100°	1,3
II.	100-130	0,2
III.	130-143	0,2
IV.	143-150	1,0
V.	150-180	0,5
VI.	180-200	0,5
VII.	200-206	1,3
	Total	11 gr.

Les fractions I, II, VI et VII sont liquides, tandis que la fraction IV est cristallisée; III et IV sont formées d'un mélange de liquide et de cristaux.

Fraction 70-100°. — Le chlorhydrate de cette fraction, desséché sur une plaque poreuse dans le vide, fond à 198-199° (corr.).

Analyse. — I. Subst., 0gr,2828; azote : 0gr,0316. — II. Subst., 0gr,2126; azote, 0gr,0239 (d'après Sörensen). — III. Subst., 0gr,2758; Cl, 0gr,0774 (Volhard). — Trouvé : N 0/0, 11,19 et 11,24; Cl 0/0, 29,00. — Calculé pour $C^5H^{11}NH^2.HCl$: N 0/0, 11.33; Cl, 0/0, 28.89.

Le chloroplatinate de cette fraction est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool; il se décompose sans fondre vers 206°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2795; Pt, 0gr,0939. — II. Subst., 0gr,1912; CO^2, 0,1411; H^2O, 0gr,0797. — Trouvé : C 0/0 20,13; H 0/0, 4,66, Pt 0/0, 33,59. — Calculé pour $(C^5H^{11}.NH^2.HCl)^2.PtCl^4$: C 0/0, 20,40; H 0/0, 4,80; Pt 0/0, 33,39.

Le comportement de cette base vis-à-vis de l'acide nitreux démontre son caractère primaire. Ce corps est donc à considérer comme étant de l'*amylamine*.

Fraction 143-150°. — La base est mise en solution dans l'alcool et acidulée par HCl concentré. Au bout de quelque temps, il se dépose des cristaux formés d'un mélange d'aiguilles et de paillettes.

Analyse. — Subst., 0gr,1108; CO^2, 0gr,1201; H^2O, 0gr,0779. — Trouvé : C 0/0, 29,56; H 0/0, 7,87. — Calculé pour $C^4H^{10}N^2.2HCl$: C 0/0, 30,19; H 0/0, 7,89.

Le chloroplatinate est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Analyse. — Subst., 0gr,3160; Pt, 0gr,1253. — Trouvé : Pt 0/0, 39,54. — Calculé pour $C^4H^{10}N^2.2HCl.PtCl^4$: Pt 0/0, 39,27.

Le *dérivé benzoylé* fond, après cristallisation dans l'alcool, à 191°. Le *picrate* qui s'obtient par action de l'acide picrique sur le chlorhydrate, est très peu soluble dans l'eau. Il commence à noircir vers 200° et se décompose sans fondre.

Le *dérivé nitrosé* s'obtient par action d'une solution aqueuse de $NaNO^2$ sur la solution du chlorhydrate. Recristallisé dans l'eau, il fond à 157-158°.

Toutes ces propriétés montrent que nous avons affaire à la *pipérazine*. Les fractions III et V en contiennent également des quantités notables.

Fraction 200-206°. — $d^{15}_4 = 0,8986$, $n_{14} = 1,4521$.

Analyse. — Subst., 0gr,1622; azote dégagé, 22cc,2 (755 mm. et 20°). — Trouvé : N 0/0, 15,4.

Une petite quantité de cette base est dissoute dans l'alcool et acidifiée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

Au bout de quelque temps, il se dépose des aiguilles cristallines dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Analyse. — 0gr,0977; CO^2, 0gr,1073; H^2O, 0gr,0648. — Trouvé : C 0/0, 29,95; H 0/0, 7,94. — Calculé pour $C^4H^{10}N^2.2HCl$: C 0/0, 30,19; H 0/0, 7,89.

Les fractions supérieures de la base contenaient également une certaine quantité de pipérazine.

L'*eau-mère* du chlorhydrate de pipérazine est évaporée à sec et le résidu est séché sur une plaque poreuse dans le vide jusqu'à poids constant.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1722; CO^2, 0,3059; H^2O, 0gr,1559. — II. Subst., 0gr,2166; N, 0gr,0189 (Kjeldahl). — III. Subst., 0gr,2166; N, 0gr,01697 (Sörensen). — IV. Subst. 0gr,1091; Cl, 0gr,0226. — Trouvé : C 0/0, 48,45; H 0/0,

10.13; N 0/0, 8.74; Cl 0/0, 20.54. — Calculé pour $(C^7H^{16}NHCH^2CH^2.OH)HCl$: C 0/0, 49.41, H 0/0, 10,67; N 0/0, 8.49; Cl 0/0, 21.57.

Le *chloroplatinate* correspondant est très peu soluble dans l'eau.

Analyse. — Subst., 0gr,0643; Pt, 0gr,0197. — Trouvé : Pt 0/0, 29,39. — Calculé pour $(C^7H^{17}ONHCl)^2).PtCl^4$: Pt 0/0, 29,04.

La majeure partie de la base a été soumise à une nouvelle rectification pour la débarrasser de la pipérazine. On a recueilli deux fractions : Eb. = 105-110° et 130-135° sous 60 mm. La première s'est prise en une bouillie cristalline ; la seconde est restée liquide. L'analyse de la seconde fraction a donné les résultats suivants :

Analyse. — Subst., 0gr,1815; CO^2, 0gr,4369; H^2O, 0gr,2181. — Trouvé : C 0/0, 64,37; H 0/0, 13.18. — Calculé pour $C^7H^{17}NO$: C 0/0, 64.05; H 0/0, 13.07.

Les constantes de l'*isoamyl-éthanolamine* pure sont les suivantes : $d^{20}_4 = 0,8830$, $n^{16} = 1,4460$.

Matthes (1) signale pour ce corps les propriétés suivantes : Eb. = 209-210° (sous 751 mm.), $d^{20}_4 = 0,8822$, $n^{20} = 1,4447$.

Bases insolubles dans l'éther. — La solution aqueuse des bases, restée après l'extraction à l'éther, a été soumise à l'entraînement à la vapeur. Le produit distillé est acidifié par HCl et évaporé au bain-marie à sec. Rt 10 grammes.

Ce sel a été recristallisé trois fois dans l'alcool chaud. Il a tendance à former des solutions sursaturées qui cristallisent rapidement par amorçage avec un petit cristal de sel. P. F du sel sec : 75-77°. Il est déliquescent à l'air.

Analyse. — Subst., 0gr2744; CO^2, 0gr,2466; H^2O, 0gr,2042. — II. Subst., 0gr,2674; CO^2, 0gr,2434; H^2O, 0gr,2020. — III. Subst., 0gr,2797; N, 0gr,0396 (Kjeldahl). — IV. Subst., 0gr,2797; N 0/0, 0gr,0381 (Sörensen). — V. Subst., 0gr,2689: Cl, 0gr,0978 (Volhard). — Trouvé : C 0/0, 24.51 et 24.80; H 0/0, 8.33 et 8.45; N 0/0, 14.08 et 13.99; Cl 0/0, 36.46. — Calculé pour $OH.CH^2.CH^2.NH^2.HCl$: C 0/0, 24.56; H 0/0, 8.21; N 0/0, 14.36; Cl 0/0; 36.65.

Le *chloroplatinate* correspondant fond à 181-182°.

Analyse. — Subst., 0gr,2080; Pt, 0gr,0762. — Trouvé : Pt 0/0, 36.64. — Calculé pour $(OH.CH^2.CH^2NH^2.HCl)^2PtCl^4$: Pt 0/0 36,82.

Le *picrate* correspondant fond à 159°.

L'analyse et les propriétés des dérivés démontrent que cette base est de l'amino-éthanol.

Réduction en solution dans l'alcool éthylique. — 5 gr. de dicétopipérazine sont mis en suspension dans 600 cc. d'alcool éthylique bouillant et réduits par addition de 50 gr. de sodium métallique. Après la dissolution du métal, on ajoute 600 cc. d'eau et on entraîne à la vapeur. Le produit distillé et acidifié par HCl est évaporé au bain-marie à sec. On obtient 0gr,65 d'un sel entièrement soluble dans l'alcool absolu.

(1) A. MATTHES, *Liebig. Ann.*, t. 315, p. 120.

Ce sel est dissous dans 5 cc. H^2O, additionné de 10 cc. KOH à 50 0/0 et épuisé à l'éther pendant 48 heures dans un extracteur continu. La solution éthérée est acidifiée par HCl, l'éther est éliminé par distillation. le résidu est dissous dans l'alcool et précipité par le chlorure de platine.

L'analyse du chloroplatinate otenu a donné le résultat suivant :

Analyse. — Subst., 0gr,0880 ; Pt, 0gr,0322. — Trouvé : Pt 0/0, 36,59. — Calculé pour $(OH.CH^2.CH^2.NH^2.HCl)^2.PtCl^4$: Pt 0/0, 36,67.

Cette analyse démontre que la seule base volatile, formée dans la réduction de la di-cétopipérazine, est l'aminoéthanol. Le rendement est d'environ 10 0/0.

CONCLUSIONS

1° Quand on réduit la dicétopipérazine par le sodium et l'alcool amylique bouillant, 50 0/0 sont décomposés avec dégagement d'ammoniaque, 21 0/0 sont transformés en aminoéthanol et 15 0/0 seulement réduits en pipérazine ;

2° Au cours de cette réaction, il se produit une condensation partielle de l'ammoniaque et de l'aminoéthanol avec l'alcool amylique, condensation qui donne lieu à la formation d'amylamine et d'amyl-éthanolamine ;

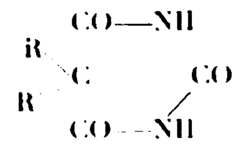
3° La réduction de la dicétopipérazine par le sodium et l'alcool éthylique donne uniquement de l'aminoéthanol.

Laboratoire de Chimie Organique de la 1re Université de Moscou.

N° 150. — Etude quantitative de l'action des sels de mercure sur les acides dialcoylbarbituriques I. Dérivés phényléthylé, diéthylé et butyléthylé; par M. Paul FLEURY.

(10.10.1925.)

Les acides dialcoylbarbituriques (ou dialcoylmalonylurées) peuvent être représentés par le schéma :



Leur type est le dérivé diéthylé connu sous le nom de véronal. Ce sont pour la plupart des hypnotiques dont un certain nombre sont, à l'heure actuelle, d'un usage courant en thérapeutique.

Nous avons constaté sur cinq d'entre eux qu'ils donnent tous immédiatement à froid, avec l'azotate ou le sulfate mercurique, des précipités abondants, comme cela avait été déjà signalé pour le véronal et l'azotate de mercure.

Les cinq acides étudiés sont les suivants :

Nature des deux radicaux	Nom commercial	Poids moléculaire	Point de fusion	Point de fusion des dérivés dixanthylés	Solubilité dans l'eau par litre à 17-20° (1)
Diéthyle	Véronal	184	+ 190-191°	+ 245-246°	6,9
Phényléthyle	Luminal.... Gardenal ...	232	+ 172-173	+ 218-219	0.86
Butyléthyle	Sonervl.....	212	+ 127°	+ 242-243	2,6
Isopropylallyle..	Un des constituants du somnilène .	210	+ 138°	+ 221°	3,9
Diallyle.........	Dial........	208	+ 171°	+ 242-243°	1.6

(1) Sauf pour le véronal, ces chiffres ont été déterminés par nous-mêmes. Ils sont *approximatifs* (à 10 0/0 près) et toujours *inférieurs* à ceux qui sont indiqués d'ordinaire. Il faut tenir compte en effet que ces corps restent facilement en sursaturation et cristallisent très lentement de leur solution aqueuse.

La solution de *chlorure* mercurique employée dans les mêmes conditions (c'est-à-dire ajoutée goutte à goutte à la solution aqueuse d'un de ces acides) ne produit *aucun précipité* (1). Par contre, si l'on fait agir ce corps en très grand excès, de préférence à la température du bain-marie bouillant, sur la solution aqueuse d'un de ces acides (par exemple 4 cc. de solution saturée de $HgCl^2$ et 1 cc. d'eau contenant quelques milligrammes d'acide), il y a formation d'un précipité, mais seulement pour deux d'entre eux, à l'exclusion des trois autres : ce sont les acides diallylé et isopropylallylé, ce qui permet de les reconnaître facilement. De plus, le mode d'apparition du précipité permet de les distinguer l'un de l'autre; pour le dérivé diallylé, le précipité apparaît déjà à chaud, au contraire pour le dérivé isopropylallylé, il ne se produit que par refroidissement (2).

Nous nous sommes proposé d'étudier ces précipités au point quantitatif pour déterminer si possible, en comparant leur composition, l'influence des substitutions et, éventuellement, pour chercher à appliquer cette réaction à la séparation quantitative et au dosage de ces corps.

(1) P. Lami a obtenu, en ajoutant du bichlorure de mercure au *sel de sodium* des acides dialcoylbarbituriques des *précipités* auxquels il attribue la formule d'un sel de mercure A^2Hg (en représentant l'acide par AH) (*Bull. Chimico-Farmaceutico*, 1914, t. 53, p 193).

(2) On trouvera une étude détaillée au point de vue qualitatif de l'action des sels mercuriques sur ces corps dans un mémoire paru dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*.

Dans le présent mémoire nous étudions la précipitation exercée par les sels mercuriques sur les acides phényléthylbarbituriques (Luminal-Gardenal), diéthylbarbiturique (Véronal) et butyléthylbarbiturique (Soneryl).

Le plan suivi pour chacune de ces études est généralement identique, sauf les variantes exigées par les circonstances. Ces études comprennent toutes deux parties. La première est l'étude quantitative de la précipitation par le sulfate mercurique. La deuxième expose les dosages destinés à déterminer la composition du précipité.

Comme sulfate mercurique, nous avons utilisé, selon les cas, soit la solution *acide* de sulfate mercurique de Denigès (1), soit une solution aussi peu acide que possible, que nous désignerons sous le nom de solution « neutre » de sulfate mercurique (2).

Voici, dans leurs grandes lignes, les techniques utilisées.

1° ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA PRÉCIPITATION PAR LE SULFATE MERCURIQUE. — I. *Principe.* Ajouter à un volume constant de liquide contenant des quantités variables d'acide barbiturique et une quantité constante en excès d'une solution de sulfate mercurique. Après filtration ou centrifugation, on dose dans le liquide limpide le mercure par la méthode cyanoargentimétrique de Denigès. La différence entre cette expérience et une expérience témoin (sans acide barbiturique) permet de connaître le mercure disparu. D'après cette donnée et la quantité d'acide barbiturique introduit, on calcule le rapport du mercure précipité à l'acide barbiturique mis en œuvre (que nous désignons par les lettres Hg/A) en *supposant que tout l'acide barbiturique a été précipité*, ce qu'une étude subséquente nous permet d'établir.

II. *Technique.* — Mélanges.

Solution (aqueuse ou hydroalcoolique) d'ac. barbiturique..	20 cc.
Solution diluée (environ N/50) de sulfate mercurique (3)....	5 cc.
Eau distillée q. s. pour..................................	27cc,5

Après filtration ou centrifugation, on prélève 25 cc. de liquide limpide (les 10/11e) et l'on titre le mercure de la façon suivante :

Filtrat..............................	25 cc.
Cyanure de K N/50.............	10
Solution de KI à 10 p. 100..........	2
Sol. off. d'ammoniaque.............	2

(1)

Oxyde mercurique jaune ou rouge	50 gr.
Acide sulfurique pur D = 1,84	200 cc.
Eau distillée	1000 cc.

(2)

Sulfate mercurique crist..................	70 gr.
Acide sulfurique pur D = 1,84	45 cc.
Eau..................................	1000 cc.

(3) On obtient une solution à un titre convenable en amenant à 1000 cm³ avec de l'eau distillée, 150 cm³ de l'une des deux solutions de sulfate mercurique indiquées plus haut.

On ajoute goutte à goutte, à l'aide d'une burette de 10 cc. graduée en vingtièmes de cc., une solution N/50 d'azotate d'argent, jusqu'à louche persistant, soit n cc. Un témoin donne n' (toujours $>n$). La différence $(n'-n) \times 11/10$ donne, *en cc. N/50*, la quantité de mercure disparu. Si l'on veut exprimer le mercure en mgr. on utilise la relation : Hg (en mgr.) $= (n'-n) \times 11/10 \times 4$.

Dans certains cas, nous avons travaillé avec un volume total de 110 cc. en employant 2 cc. de la solution de sulfate mercurique non dilué et des solutions titrées décinormales.

Enfin, dans un certain nombre d'expériences, nous avons au contraire maintenu constante la quantité d'acide barbiturique et fait varier la quantité de mercure.

2° Etude du précipité. — En principe nous opérons de la façon suivante avec parfois quelques variantes selon les circonstances.

I. *Précipitation.* — Dans un ballon jaugé de 1000 cc., on introduit une quantité exactement pesée d'acide barbiturique (1 à 4 gr.), un excès de la solution de sulfate mercurique et l'on complète le volume à un litre avec de l'eau distillée. Après quelques heures de contact, on filtre à la trompe sur un entonnoir en porcelaine en recueillant à part les eaux-mères et notant leur volume. On lave jusqu'à disparition d'acidité à l'hélianthine et de sulfate décelable par le chlorure de baryum et l'on note aussi le volume des eaux de lavage. Le précipité ainsi lavé est séché à + 30° pendant 48 h. et pesé.

II. *Eaux-mères.* — *a)* Sur une petite prise d'essai (20 à 30 cc.) on dose le mercure par cyanoargentimétrie et par différence avec un témoin on calcule le mercure disparu.

b) Dans le reste des eaux-mères on élimine le mercure par l'hydrogène sulfuré et après filtration et concentration à un petit volume (100-150 cc.) on extrait à l'éther l'acide barbiturique qui n'a pas été précipité.

III. *Eaux de lavage* — Dans ces eaux de lavage on extrait l'acide barbiturique qui a pu entrer en solution par le procédé précédent.

IV. *Composition du précipité.* — *a)* On y dose sur la même prise d'essai le mercure et l'acide barbiturique de la façon suivante : une prise d'essai convenable (100 à 300 mgr.) est dissoute dans de l'acide chlorhydrique dilué (2 à 3 cc. d'acide environ normal), on étend à 50 cc. avec de l'eau tiède si l'acide barbiturique est assez soluble dans l'eau ou 50 cc. d'alcool dilué (environ 20 0/0) si au contraire l'acide est peu soluble dans l'eau. On précipite le mercure par l'hydrogène sulfuré et le sulfure de mercure est recueilli quantitativement, soit sur creuset de Gooch, soit sur filtre équilibré, et après lavage complet à l'eau, l'alcool et l'éther séché à 100-110° et pesé.

Des eaux-mères et eaux de lavage réunies, on extrait à l'éther l'acide barbiturique. Les solutions éthérées évaporées à sec dans un cristalloir taré donnent un résidu toujours cristallisé que l'on pèse. Le point de fusion de ce résidu est presque toujours 2-3° plus bas que celui de l'acide barbiturique mis en œuvre. Par une seule recristallisation dans l'eau chaude on obtient en général le point de fusion exact.

Remarque. — On peut aussi, si l'on désire doser seulement l'acide

barbiturique à l'exclusion du mercure, éliminer ce métal non plus par l'hydrogène sulfuré, mais par le zinc en poudre.

b) Comme contrôle, pour le dosage du mercure, on peut dissoudre le précipité dans un volume connu, en excès, de la solution de cyanure de potassium cinquantième normale et l'on dose cet excès par la méthode cyanoargentimétrique de Denigès. On calcule le mercure en tenant compte des corrections indiquées par cet auteur (1).

Ces diverses données, d'une part, établissent la composition du précipité et, d'autre part, contrôlent indirectement cette composition par les quantités de mercure disparu et celles d'acide barbiturique réellement précipité. De plus, ces derniers résultats permettent de tirer des conclusions sur la légitimité d'applications analytiques possibles.

Acide phényléthylbarbiturique (P.M. = 232).

1° *Etude quantitative de la précipitation par la solution acide de sulfate mercurique.* — Dans les 3 premières séries d'expériences nous avons ajouté des quantités constantes du réactif mercurique à des quantités variables d'acide barbiturique contenues dans un volume constant de solution. Un certain nombre de ces expériences ont été faites avec un volume total de 110 cc. et titrées à l'aide de solutions décinormales. Pour d'autres, le volume total était de 27 cc.,5 et les solutions utilisées cinquantième de normale.

1re série : Les expériences étaient ainsi constituées :

Acide phényléthylbarbiturique..........	*m* mgr.
Solution acide de sulfate mercurique....	2 cc.
Eau q. s. pour.............................	110 cc.

On prélève, après filtration, 100 cc. On ajoute 10 cc. KCN N/10 10 cc. d'ammoniaque et 5 cc. de solution de KI à 10/0 0. On titre à l'aide d'une solution N/10 d'argent.

Résultats :

m en mgr.	Mercure disparu en cc. N/10	Mercure disparu en mgr.	Rapport Hg/A
12,5	0,46	9,2	0,727
25,0	0,88	17,6	0,705
50,0	1,76	35,2	0,705

2e série : Ces expériences étaient constituées de la façon suivante :

Acide phényléthylbarbiturique........	*m* mgr.
Solution acide de sulfate mercurique (diluée à 15 p. 100)..	5 cc.
Eau q. s. pour..	27cc,5

(1) Denigès. — Précis de Chimie analytique, 4e édition, 1913, p. 893.

On prélève 20 cc. après filtration et on titre à l'aide de solution N/50 comme il a été indiqué plus haut.

Résultats :

m en mgr.	Mercure disparu en cc. N/50	Mercure disparu en mgr.	Rapport Hg/A
25,0	4,43	17,72	0,709
12,5	2,22	8,88	0,710
6,25	1,15	4,60	0,735

3e série : Ces expériences ont été exécutées comme celles de la 2e série, mais en présence de 5 cc. d'alcool à 95°, la faible solubilité de l'acide phényléthylbarbiturique dans l'eau obligeant souvent à recourir à la dissolution dans l'alcool. Les résultats sont comparables à ceux de la 2e série, à condition de diluer la solution alcoolique avec l'eau avant d'ajouter le réactif, sinon il y a des surcharges importantes.

m en mgr.	Mercure disparu en cc. N/50	Mercure disparu en mgr.	Rapport Hg/A
12,5	2,19	8,76	0,700
6,25	1,17	4,68	0,748

4e série : Dans cette dernière série, on maintient constante la quantité d'acide phényléthylbarbiturique et l'on fait varier les quantités de réactif. Les conditions expérimentales sont celles de la première série. La quantité d'acide barbiturique mis en œuvre est de 50 mgr.

Réactif mercurique en cc.	Mercure disparu en cc. N/10	Mercure disparu en mgr.	Rapport Hg/A
1	1,81	36,2	0,724
2	1,76	35,2	0,702
4	1,73	34,6	0,692

Ces expériences montrent que, quelles que soient les conditions expérimentales très variées dans lesquelles nous nous sommes placés, la quantité de mercure fixé par l'acide phényléthylbarbiturique est *à peu près constante*. La valeur du rapport Hg/A est *en moyenne de 0,723*, avec les valeurs extrêmes de 0,692, dans le cas d'un gros excès de réactif et de 0,748, dans le cas où l'on opère en présence d'alcool avec une faible quantité d'acide barbiturique.

2° *Étude du précipité*. 1. *Préparation*. — Dans un ballon de un litre, mettre :

Acide phényléthylbarbiturique.............	4 gr.
Alcool à 95°..........................	80 cc.
Solution acide de sulfate mercurique	65 cc.
Eau distillée	600 cc.

Après quelques heures de repos, filtrer sur un entonnoir en porcelaine, laver jusqu'à disparition de toute trace d'acidité et de sulfate, sécher 48 h. à + 40°. On obtient ainsi une poudre d'un blanc très pur. Poids : 6 gr.

II. *Eaux-mères*. — Les eaux-mères, après élimination du mercure, n'ont cédé à l'éther qu'un résidu de 35 mgr. On peut donc dire que la précipitation est complète, puisqu'elle dépasse 99 0/0. et que le précipité est pratiquement insoluble, puisqu'il ne laisse en solution que 35 mgr. pour environ 700 cc. de liquide.

III. *Composition du précipité*. — *a)* Dosage de l'acide phényléthylbarbiturique : par dissolution du précipité dans une solution étendue alcoolisée d'HCl, élimination du mercure par H^2S et extraction par l'éther :

Prise d'essai en mgr.. 238.0 et 225.0; extrait éthéré. 148,1 et 139.7; acide p. 100. 62.3 et 61.8.

b) Dosage du mercure : par dissolution dans KCN N/10 titré en excès et dosage de cet excès par l'argent :

Prise d'essai en mgr.. 221.1 et 222.2; Hg en cc. N/10, 3.92 et 3.98; en mgr. 78,4 et 79.6; Hg p. 100. 35.0 et 35.8.

Le précipité contient donc en moyenne pour 100 :

Acide barbiturique. 62.05; mercure. 35,40. Total. 97.45.

Il y a donc un déficit de 2,55 0/0. Mais si on exprime le mercure en oxyde de mercure HgO, on constate que ce déficit disparaît et les proportions obtenues peuvent être représentées d'une façon satisfaisante par la formule 2HgO, 3AH (AH = Acide phényléthylbarbiturique).

Trouvé : acide barbiturique. 62.05; oxyde de mercure. 38.40. Total. 100.45. — Calculé : acide barbiturique. 61.8; oxyde de mercure, 38.2. Total, 100.0.

IV. *La composition du précipité se modifie pendant le lavage*. — Si l'on calcule, d'après la formule précédente, la valeur du rapport Hg/A, on trouve 35,4/61,8 = 0,573.

Cette valeur est donc très différente de celle que nous avons trouvée dans l'étude de la précipitation et qui est en moyenne de 0,723.

Pour confirmer cette contradiction, nous avons cherché à doser directement le mercure dans le précipité *non lavé*, en même temps que nous dosions indirectement le mercure disparu. Dans ce but, on précipite une solution d'acide barbiturique par le sulfate mercurique dans les conditions ci-dessous :

Acide phényléthylbarbiturique........................	25 mgr.
Solution acide de sulfate mercurique dilué à 15 p. 100..	5 cc.
Eau q. s. pour	27^{cc},5

Le mélange est soumis à la centrifugation dans un tube taré. Sur 25 cc. des eaux-mères on dose le mercure et, par comparaison avec un témoin, le mercure disparu. D'autre part le culot contenu dans le tube taré est pesé d'abord humide puis après dessiccation, on connaît ainsi la quantité d'eaux-mères retenues par le précipité humide, on calcule alors la quantité de mercure apporté par ces eaux-mères. On dose enfin le mercure total du précipité. Par déduc-

tion du mercure apporté par les eaux-mères (correction d'ailleurs faible, 0mg,12) on connaît ainsi directement le mercure fixé.

On trouve :

Mercure fixé par 25 mgr. d'acide déterminé	
indirectement	directement
17mgr.15	16mgr.85

Ces résultats peuvent être considérés comme identiques.

Notre détermination indirecte du mercure fixé est donc exacte et il faut admettre qu'une partie de l'oxyde de mercure primitivement fixé serait entraînée par le lavage.

Nous avons alors cherché à vérifier cette hypothèse par une de ses conséquences possibles : le précipité lavé mis en contact avec une solution de sulfate mercurique doit être capable de fixer du mercure.

Nous avons en effet constaté que si une petite quantité de précipité mercurique lavé, finement pulvérisé, est mis en contact pendant une heure, en agitant fréquemment, avec une solution de sulfate mercurique titré, cette solution s'appauvrissait en mercure et que la quantité de mercure disparu était voisine de celle qui correspond à la théorie, c'est-à-dire à la transformation du composé 2 HgO, 3 AH (PM = 1128) en 2,5 HgO, 3 AH. Dans ce cas une partie du premier composé devrait fixer 100/1120 Hg, soit 0,0886.

Nous avons trouvé :

Prise d'essai (en mgr.)	Hg fixé (en mgr.)	Hg fixé par 1 partie de corps	Théorie
101,0	8,8	0,0880	0,0886
149,2	13,2	0,0884	

3° *Conclusions.* — I. Le sulfate de mercure, en solution acide, ajouté en excès à une solution aqueuse ou hydroalcoolique d'acide phényléthylbarbiturique donne lieu à la formation d'un précipité de composition pratiquement constante dont la composition est voisine de la formule 2,5 HgO, 3 AH.

II. Cette précipitation est suffisamment régulière et complète pour qu'on puisse déterminer la teneur d'une solution en acide phényléthylbarbiturique d'après la quantité de mercure disparu, dosé par la méthode cyanoargentimétrique de Denigès en suivant la technique que nous avons donnée. Elle pourrait également se prêter à la séparation et l'isolement de l'acide.

III. Si on lave à fond ce précipité à l'aide d'eau distillée, une partie du mercure est éliminée sans que l'acide barbiturique entre en solution, de sorte que sa composition est modifiée et correspond à peu près à la formule 2 HgO, 3 AH. Ce composé, mis en contact avec une solution acide de sulfate mercurique, est susceptible de fixer à nouveau du mercure pour redonner 2,5 HgO, 3 AH.

Ces composés sont donc bien différents de celui obtenu par P. Lamy (1) en mélangeant en proportions théoriques une solution de bichlorure de mercure et une solution d'acide phényléthylbarbi-

(1) *Loc. cit.*

turique à l'*état de sel de sodium*. D'après les chiffres de cet auteur, il y aurait fixation seulement de 1 atome de Hg pour 2 molécules d'acide barbiturique (30,2 0/0 de Hg). D'après la formule donnée, le rapport Hg/A serait 0,432 (au lieu de 0,573 et 0,723).

Acide diéthylbarbiturique (PM = 184).

1° *Étude quantitative de la précipitation par le sulfate mercurique.* — Comme pour l'acide phényléthylbarbiturique nous avons fait deux séries d'expériences, la première avec un volume total de 110 cc. en utilisant des solutions décinormales, la seconde avec un volume total de 27cc,5 et emploi de solution cinquantième normale.

1re Série				2e Série			
m en mgr.	Mercure disparu		Rapport Hg/A	*m* en mgr.	Mercure disparu		Rapport Hg/A
	en cc. N/10	en mgr. Hg			en cc. N/50	en mgr. Hg	
25	0,85	17,6	0,704	2,5	pas de précipité		
50	1,92	38,4	0,768	5	0,55	2,2	0,440
75	2,87	57,4	0,777	10	1,72	6,9	0,690
				20	3,66	14,6	0,730
				30	5,73	22,9	0,765

On constate que pour les fortes concentrations, la valeur du rapport est à peu près constante, mais par contre pour les faibles concentrations, cette valeur s'abaisse rapidement. Tout se passe comme si il y avait dissolution du précipité.

Aussi, avons-nous pensé à remplacer notre réactif acide par la solution « *neutre* » du sulfate mercurique.

A l'aide de ce réactif, nous avons recommencé les expériences de la deuxième série. Voici nos résultats :

	Résultats bruts			Résultats en ajout. un terme correctif de 0,2		
m en mgr.	Mercure disparu		Rapport Hg/A	Mercure disparu		Rapport Hg/A
	en cc. N/50	en mgr. Hg		en cc. N/50	en mgr. Hg	
2,5	0,34	1,36	0,545	0,54	2,16	0,875
5	0,97	3,87	0,773	1,16	4,64	0,927
10	2,11	8,45	0,845	2,31	9,21	0,924
20	4,64	18,57	0,927	4,82	19,28	0,955
30	6,93	27,72	0,924	7,05	28,20	0,940

Ces chiffres montrent que :

I. On retrouve le même phénomène de dissolution mais plus atténué, de telle sorte que, avec la concentration très faible ($2^{mgr},5$), on obtient dans ces cas un précipité tandis que, avec le réactif acide, il ne se produisait pas.

II. En introduisant un terme correctif de $0^{cc},2$ dans nos expériences, la proportionnalité devient tout à fait satisfaisante entre 5 et 30 mgr.

II. La valeur du rapport Hg/A est très nettement changée, et si l'on calcule le même rapport pour les deux formules analogues à celles que nous avons établies pour l'acide phényléthylbarbiturique on trouve des chiffres de même ordre comme le montre le tableau ci-dessous :

Valeurs du rapport Hg/A

Trouvées pour :		Calculées pour :	
le réactif acide......	0.730-0,765	2 HgO. 3 AH...	0.764
le réactif « neutre »..	0,845-0.924	2.5 HgO, 3 AH.	0.906

2° *Étude du précipité.* I. *Préparation.* — Dans un ballon jaugé de 1000 cc.. mettre :

Acide diéthylbarbiturique	4 gr.
Eau distillée............................	800 cc.
Solution « neutre » de sulfate mercurique.	100 cc.

Compléter le volume à 1000 cc. Filtrer en recueillant à part les eaux-mères. Laver à fond. Sécher à + 40° pendant 48 h. Le précipité obteuu pesait $7^{gr},65$.

II. *Eaux-mères.* — La quantité de mercure disparu est de $3^{gr},60$. Après élimination du mercure par l'hydrogène sulfuré et concentration des eaux-mères à un petit volume on extrait à l'éther l'acide diéthylbarbiturique non précipité. Le résidu pèse $0^{gr},051$.

Le rapport du mercure disparu à l'acide précipité est donc 3,60/3,95, soit 0,912. La précipitation atteint 99 0/0 du véronal mis en réaction.

III. *Eaux de lavage.* — Leur volume est de 580 cc. Le dosage du mercure a montré qu'elles ne contiennent pratiquement que le mercure provenant des eaux-mères imprégnant le précipité. L'extrait éthéré pesait à peine 10 mgr. Le précipité est donc pratiquement insoluble daus l'eau et indécomposable par ce liquide.

IV. *Composition.* — Le précipité a été analysé par la méthode décrite plus haut. Voici nos résultats :

Prise d'essai (en mgr.). 192.7 et 215,6; AgS pesé. 103.6 et 115.6; d'où Hg calculé. 89.6 et 100.8; HgO calculé. 96.4 et 107.6; ac. barbiturique *pesé.* 96.0 et 105,9.

Contrôle. Acide diéthylbarbiturique (en mgr.), 96.0 et 105.9; HgO. 96.4 et 107.6. Total. 192.4 et 213.3; théorie. 192,7 et 215.6.

Rapport Hg/A. Trouvé (en moyenne) en mgr. 0,941. Calculé pour 2.5 Hg. 3AH. 0,906.

Composition moyenne. Trouvée : A. 49.3; HgO, 50,0. Total. 99.3. Calculée pour 2,5 HgO, 3AH : A. 50,6; HgO, 49.4. Total. 100,0.

La composition du précipité s'éloigne donc très peu de la formule 2,5 HgO, 3A et ne paraît pas avoir été modifiée par le lavage car la valeur du rapport Hg/A trouvée directement sur notre précipité (en moyenne 0,941) ne s'éloigne pas très sensiblement de celle que nous avons trouvée dans l'étude de la précipitation par la solution « neutre » de sulfate mercurique (0,845 à 0,924).

3° *Conclusions*. — I. Par action du sulfate mercurique sur une solution aqueuse d'acide diéthylbarbiturique on obtient un précipité assez facilement soluble dans un excès de réactif. Sa composition dépend, pour une large part, de l'acidité du réactif.

II. Avec la solution acide de sulfate mercurique, elle est assez voisine de la formule 2HgO,3A si l'on en juge par la valeur du rapport Hg/A et correspond, par conséquent, à celle du précipité obtenu, *après lavage*, à partir de l'acide phényléthylbarbiturique et de la même solution de sulfate mercurique.

III. Si l'on utilise, au contraire, la solution « neutre » de sulfate mercurique, la composition du précipité déterminée, soit directement après lavage, soit indirectement à partir du mercure disparu, correspond, dans les deux méthodes, assez sensiblement à la formule 2,5HgO.3A, c'est-à-dire à celle du précipité *non lavé*, préparé par action de la solution *acide* de sulfate mercurique sur l'acide phényléthylbarbiturique. Le lavage ne modifie donc pas sa composition.

IV. Dans ce deuxième cas, la précipitation peut être considérée comme complète et le précipité comme insoluble dans l'eau. Cette combinaison pourrait donc être utilisée pour l'isolement de l'acide diéthylbarbiturique et même, dans des conditions bien déterminées en utilisant un terme correctif, pour le dosage indirect assez exact de ce corps.

Comme dans le cas de l'acide phényléthylbarbiturique, les composés obtenus dans cette étude diffèrent donc très nettement du corps obtenu par P. Lami, en traitant par le *bichlorure de mercure* le *sel de sodium* de l'acide diéthylbarbiturique qui, d'après cet auteur, contiendrait 35,4 0/0 de mercure.

D'après la formule donnée, le rapport Hg/A est très différent 0,543 au lieu de 0,764 et 0,906).

Acide butyléthylbarbiturique (PM = 212) (1).

1° *Étude quantitative de la précipitation par le sulfate mercurique*. — Nous avons opéré avec les solutions diluées ordinaires de

(1) La partie expérimentale de cette étude a été exécutée sur nos indications par M. Guinebault à qui nous adressons nos bien sincères remerciements.

sulfate mercurique et pour le titrage avec des solutions cinquantième de normale. Le volume total de chaque expérience était de 27cc,5 dont on prélevait 25 cc. pour le dosage.

	1re série. Solution acide de sulfate mercurique			2e série. Solution acide de sulfate Hg en présence de 5 cc. alcool			3e série. Solution « neutre » de sulfate Hg		
m en mgr.	Mercure disparu en cc N/50	Mercure disparu en mgr. Hg	Rapport Hg/A	Mercure disparu en cc. N/50	Mercure disparu en mgr. Hg	Rapport Hg/A	Mercure disparu en cc. N/50	Mercure disparu en mgr. Hg	Rapport Hg/A
5	0,89	3,56	0,710				1,00	4,00	0,800
12,5	2,16	8,65	0,690	2,35	9,41	0,763	2,41	9,64	0,770
25	4,06	16,4	0,648	4,61	18,45	0,738	4,75	18,6	0,745

De l'examen de ces chiffres, il résulte que :

I. A l'inverse de ce qui a lieu pour l'acide diéthylbarbiturique, le mercure fixé, dans les trois cas considérés, augmente relativement quand la quantité d'acide barbiturique diminue (par exemple 0,648 à 0,710, quand la quantité d'acide passe de 25 mgr. à 5 mgr.).

II. Les diverses valeurs de ce rapport (Hg/A) viennent se placer entre celles que l'on peut calculer à partir des deux formules données pour les composés des deux acides barbituriques précédemment étudiés (c'est-à-dire entre 2 HgO,3 A (Hg/A = 0,628) et 2,5 HgO,3 A (Hg/A = 0,786).

2° *Étude du précipité.* I. *Préparation.* — Dans un ballon jaugé d'un litre, mettre :

Acide butyléthylbarbiturique	1gr,50
Eau	600 cc.
Solution neutre de sulfate mercurique (*diluée à 15 p. 100*).	250 cc.
Eau q. s. pour	1000 cc.

Filtrer, laver à froid. Le lavage est pénible. Le volume des eaux de lavage atteint 1500 cc. Sécher. Le précipité pesait 2gr,55.

II. *Eaux-mères.* — Le poids de mercure disparu est de 1gr,043. L'extrait éthéré représente environ 50 mgr. d'acide barbiturique. La précipitation atteint donc le taux de 97 0/0.

Le rapport du mercure disparu à l'acide réellement précipité est de 0,708, donc compris entre les mêmes limites que dans nos expériences de précipitation.

III. *Eaux de lavage.* — Les eaux de lavage qui atteignent le volume de 1500 cc n'ont donné, après élimination du mercure par l'hydrogène sulfuré, que 30 mgr. d'extrait éthéré. Ce précipité peut donc être considéré comme tout à fait insoluble.

IV. *Composition.* — Par la méthode précédemment décrite nous avons trouvé les résultats suivants :

$$\text{Rapport Hg A } \frac{104,2}{147,5} = 0,708 \quad \text{Théorie pour} \left\{ \begin{array}{r} 2,5\text{HgO},3\text{AH} = 0.628 \\ 2\text{HgO},3\text{AH} = 0.786 \end{array} \right.$$

Composition. Trouvée : A, 57.2; HgO. 42.8. Total. 100.0. Calculée pour 2.25HgO,3A : A. 56,7; HgO. 43.2. Total. 100.0.

Les valeurs du rapport Hg/A, qui se trouvent être identiques dans les deux cas (0,708 soit déterminé directement ci-dessus, soit calculé indirectement par le mercure disparu des eaux-mères), montrent que le lavage ne modifie pas la composition du précipité.

3° *Conclusions.* — I. Le sulfate mercurique agissant sur une solution d'acide butyléthylbarbiturique donne un précipité dont la composition est non seulement variable, comme pour l'acide diéthylé, avec l'acidité du réactif, mais également avec la concentration d'acide barbiturique en réaction. la quantité de mercure fixé par une partie d'acide augmentant lorsque diminue la concentration du dérivé barbiturique.

II. Cependant, malgré ces variations, la composition du précipité reste pratiquement comprise entre les limites représentées par les deux formules 2,5HgO,3AH et 2HgO,3AH auxquelles nous avons pu rapporter déjà les précipités obtenus avec les deux autres acides barbituriques précédemment étudiés.

La composition d'un de ces précipités, déterminée directement, peut être représentée sensiblement par la formule 2,25HgO, 3AH, mais il est très probable qu'avec d'autres conditions expérimentales, la composition aurait été un peu différente; il semble qu'on se trouve, dans le cas de cet acide, en présence d'une précipitation où l'adsorption joue un rôle assez net.

III. Les précipités ainsi obtenus sont d'une insolubilité largement suffisante et d'une stabilité assez grande vis-à-vis du lavage à l'eau distillée pour qu'on puisse les utiliser à l'isolement de l'acide barbiturique. Pour un dosage par voie indirecte il faudrait utiliser une courbe déterminée expérimentalement, en se plaçant exactement dans les conditions où cette courbe aurait été dressée.

Dans un prochain mémoire, nous exposerons nos recherches sur les dérivés mercuriques des acides diallylbarbiturique et isopropylallylbarbiturique et nous donnerons les conclusions d'ensemble de notre travail.

N° 151. — Sur une nouvelle méthode, de sensibilité extrême, pour la recherche, la séparation et le dosage du bismuth; par A. GIRARD et E. FOURNEAU.

(27.10.1925.)

L'intérêt qui s'attache actuellement à la recherche du bismuth dans les divers organes des animaux et dans les produits d'excrétion des hommes soumis au traitement bismuthique nous a amenés à étudier une nouvelle méthode de recherche et de dosage de cet élément, dépassant de très loin en précision et en sensibilité les divers procédés jusqu'ici décrits.

La propriété que possède l'iodure de bismuth de donner, avec les bases alcaloïdiques naturelles, des complexes insolubles et richement colorés est connue depuis fort longtemps et sert journellement à la recherche de ce métal. Nous avons établi que si, au lieu de mettre en œuvre des alcaloïdes naturels qui doivent leur basicité à des atomes d'azote intranucléaires, on utilise des bases de synthèse possédant un atome d'azote aminé *convenablement substitué*, l'insolubilité générale des complexes iodobismuthiques disparaît et fait place à une solubilité remarquablement élective dans certains solvants organiques.

La méthode qui fait l'objet du présent travail met à profit cette propriété pour la séparation du bismuth. La base organique utilisée dans nos premiers essais fut la tricétylamine dont les complexes iodobismuthiques sont extrêmement solubles dans le benzène et l'éther de pétrole; par la suite nous avons reconnu que l'hydrate de tétracétylammonium constituait un réactif d'une plus grande sensibilité, l'iodobismuthate :

$$(C^{16}H^{33})^4NI.BiI^3$$

qu'il donne en solution benzénique étant d'une coloration plus foncée et plus caractéristique.

Le mode opératoire est des plus simples : Si on agite une solution aqueuse iodurée et acidulée, renfermant une trace de bismuth, avec un très petit volume d'une solution benzénique d'hydrate de tétracétylammonium, le complexe se forme au contact des deux liquides. Après quelques instants tout le bismuth s'est rassemblé sous forme d'iodobismuthate rouge dans la couche benzénique qui après repos vient surnager la liqueur aqueuse.

En termes absolus l'épuisement de la couche aqueuse par la liqueur benzénique n'est pas rigoureusement total. Après une minute d'agitation vive un état d'équilibre s'établit entre les deux liquides et le rapport des concentrations en bismuth des deux phases en présence dépend essentiellement de la teneur de la liqueur aqueuse en iodure de potassium. Dans la pratique, en opérant comme il est dit plus loin, la quantité de bismuth qui passe en solution dans le benzène est voisine de 95 0/0.

D'autres facteurs peuvent encore modifier quelque peu ce rap-

port, tels sont les sels de fer qui, en quantités massives (1), diminuent notablement la sensibilité de la méthode.

L'action du fer est également nuisible à un autre titre; de petites quantités de sels ferriques, en oxydant l'iodure de potassium, libèrent de l'iode qui colore très fortement le réactif benzénique en brun. Après de très nombreux tâtonnements, nous sommes arrivés à annuler cette action. L'expérience nous a montré, en effet, que le bismuth peut être aisément dosé en présence de plusieurs milliers de fois son poids de fer si on additionne la liqueur aqueuse d'un égal volume d'une solution saturée de formiate de soude additionnée d'acide formique et de sulfite de soude en proportions déterminées (2).

Au cours de nos recherches nous avons de suite été frappés par la constatation que presque tous les réactifs chimiques renferment du bismuth, ce qui s'explique par le fait qu'ils entrent en contact au cours de leur fabrication industrielle avec des vases en plomb toujours allié à ce métal. Une minutieuse purification de ces réactifs a été ainsi rendue nécessaire, nous allons la décrire avec soin.

La destruction préalable et indispensable des matières organiques sera toujours effectuée, selon la technique habituelle, à l'aide du mélange des acides sulfurique et nitrique, qui, purifiés suivant les excellentes méthodes de M. Bertrand, sont complètement exempts de bismuth.

Les attaques par les acides seront effectuées dans des vases en quartz transparent ou plus simplement en pyrex, qui, — dans son état actuel de fabrication, — ne paraît pas céder de bismuth aux acides.

Préparation de la liqueur benzénique d'hydrate de tétracétylammonium.

Dans son travail sur les composés cétyliques, Fridau (*Liebig. Ann.*, n° 83, p. 25) signale que, si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans de l'iodure de cétyle maintenu entre 150 et 180°, il se forme exclusivement de l'iodure d'ammonium et de la tricétylamine. L'auteur insiste longuement sur ce point. Nous avons reconnu que, contrairement à cette affirmation, la réaction du gaz ammoniac sur l'iodure de cétyle engendre de la dicétylamine, de la tricétylamine et de l'iodure de tétracétylammonium suivant la règle habituelle; le premier de ces corps se produisant dans les réactions conduites à basse température (155°), l'iodure quaternaire se formant toujours en quantité importante et prenant naissance de façon presque exclusive lorsque la température est maintenue au delà de 200°.

(1) C'est ainsi, par exemple, que le dosage dans le sang total conduit à des chiffres inférieurs à ceux obtenus avec le même sang préalablement débarrassé de ses globules rouges.

(2) L'action de ce réactif, qui est peut-être une simple réduction, n'est pas instantanée. En présence de grandes quantités de sels de fer il conviendra d'attendre 3 à 4 minutes avant d'ajouter le réactif benzénique.

L'iodure de tétracétylammonium se laisse aisément séparer grâce à sa très faible solubilité dans l'éther froid ; presque insoluble dans l'éther de pétrole, il est, par contre, assez soluble dans l'alcool, à l'inverse de la tricétylamine. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche et brillante, onctueuse au toucher fondant après plusieurs recristallisations dans l'éter bouillant à 80°. Différent en cela de la plupart des iodures d'ammoniums quaternaires il perd son iode par action de la soude, même à froid.

Dix grammes de cet iodure quaternaire sont dissous dans 250 cc. de benzène chaud et très pur. On agite la solution pendant quelque temps avec 10 à 20 cc. de lessive de soude pure. On renouvelle ce traitement une deuxième fois, puis, la liqueur benzénique ainsi débarrassée d'iode (l'épreuve au fil de cuivre doit être complètement négative) est décantée, étendue à deux litres puis additionnée de 10 gouttes d'acide acétique. Après un court traitement au noir animal très pur, elle est filtrée puis répartie en flacons bien propres qu'on garde de préférence à l'obscurité. Lorsqu'elle ne renferme plus aucune trace d'iode sa conservation est indéfinie.

Préparation de la liqueur formo-iodurée.

Dans 800 cc. d'eau distillée on dissout :

Formiate de soude pur	200 gr.
Iodure de potassium	30 gr.
Sulfite de soude cristallisé	5 gr.
Acide formique pur	5 cc.

puis on étend à un litre. On verse dans une grande ampoule à décantation avec 100 cc. environ de la liqueur benzénique précédemment préparée ; on agite longuement, on sépare après repos la couche aqueuse et on renouvelle plusieurs fois ce traitement jusqu'à ce que la couche benzénique se montre complètement incolore sous une épaisseur de 5 à 6 centimètres. On décante une dernière fois, on filtre sur un papier très propre, puis on conserve en flacons bien bouchés, à l'abri de la lumière.

A la longue les propriétés de ce réactif se modifient, l'acide formique agissant sur l'acide sulfureux engendre des traces d'acide hydrosulfureux (reconnaissable à ce qu'il précipite immédiatement du bismuth métallique noir). Il est de grande importance de le débarrasser de cette impureté avant l'emploi de la liqueur. Il suffit pour cela de l'aérer en l'agitant vigoureusement pendant une minute dans un flacon rempli au quart et réservé à cet usage.

Mode opératoire.

Les matières organiques de la prise d'essai ayant été détruites par ébullition prolongée avec un mélange sulfonitrique à volumes égaux, dans une fiole d'attaque, le liquide acide est versé dans un

petit gobelet de pyrex de 50 cc., puis évaporé à siccité sous une hotte. Le résidu salin incolore qui reste au fond du petit gobelet est légèrement calciné à feu nu sur un bon bec de gaz pour chasser les dernières gouttes d'acide sulfurique, puis, tandis que le verre est encore chaud, on projette quelques gouttes d'eau distillée sur la masse saline pour en faciliter la désagrégation. Après complet refroidissement on verse 10 cc. de liqueur formoiodurée, puis en s'aidant d'un agitateur on achève la dissolution de toute la masse saline.

La liqueur incolore, ou très faiblement colorée si elle renferme de grandes quantités de fer, est transvasée dans un tube à essais ou un flacon très plat (1), on ajoute 1 cc. exactement mesuré de liqueur benzénique puis on agite très vivement pendant au moins une minute.

Après quelques instants de repos on compare la coloration de la couche benzénique avec une série de tubes ou de flacons témoins, fraîchement préparés à l'aide d'une liqueur mère de bismuth renfermant par litre :

10 milligr. de métal sous la forme d'iodure de bismuth cristallisé par exemple.
30 gr. d'iodure de potassium.
5 gr. de sulfite neutre de sodium cristallisé.
5 cc. d'acide acétique.

cette liqueur devra elle-même être conservée à l'obscurité.

Si on examine la coloration de la couche benzénique du volume de 1 cc. sous une épaisseur de 6 cm., on peut encore déceler la présence de 0,25 microgramme de bismuth.

Le millième de milligramme peut être dosé avec facilité, nous l'avons adopté comme unité dans toutes nos mesures.

Pour de fortes quantités de bismuth, à partir de 20 microgrammes, par exemple, l'emploi d'un calorimètre après dilution de la couche benzénique à un volume déterminé sera avantageux. Enfin, s'il s'agit de doser des quantités plus considérables, justiciables de la méthode gravimétrique, nous recommandons de précipiter le bismuth directement dans la solution benzénique.

La totalité de cette solution, décantée avec soin est additionnée d'un égal volume d'alcool absolu puis précipitée par quelques gouttes d'une solution de sulfhydrate d'amylamine dans le mélange alcool-benzène (2).

Le précipité de sulfure de bismuth qui se forme dans ces conditions est souvent à l'état colloïdal, on en provoque la floculation

(1) Certains flacons de parfumerie en verre mince d'une contenance de 30 cc. environ de 15 mm. d'épaisseur et de 5 à 6 cm. de large, munis d'un bon bouchon émeri, sont particulièrement convenables.

(2) Cette liqueur sera préparée comme suit : à 100 cc. d'un mélange à parties égales d'alcool absolu et de benzène, on ajoute 2 gr. d'amylamine, on sature par H^2S puis on ajoute à nouveau 2 gr. d'amylamine.

par addition de quelques gouttes d'alcool à 95°, soit encore par un léger chauffage. On jette ensuite sur un creuset de Gooch ou sur un filtre taré, ou lave d'abord au benzène puis à l'alcool absolu on sèche à 110°.

Quelques autres éléments sont susceptibles de donner, dans les conditions que nous venons d'indiquer des colorations sensibles bien que très différentes de celles dues au bismuth.

Nous avons déjà signalé que l'iode libre donne avec les sels de tétracétylammonium une forte coloration brune. Le mercure en grande quantité donne une faible coloration verdâtre : de même le plomb lorsqu'il est très abondant. l'antimoine donne un iodoantimoniate jaune franc, les sels thalliques des iodothallates de même couleur. Un excès d'acide sulfureux dans la liqueur formoiodurée colorerait en jaune la liqueur benzénique.

Au cours de la recherche du bismuth dans des matières organiques de provenance connue, ces causes d'erreur seront facilement écartées.

La propriété de donner des iodobismuthates solubles dans le benzène ou l'éther de pétrole, n'appartient pas en propre à la tricétylamine ou aux sels de tétracétylammonium, nous l'avons trouvée à des degrés divers chez les corps suivants : Dicétylamine, diéthylcétylamine. éther monopalmitique du diisoamylaminopropanediol, éther palmitique du diisoamylaminoéthanol, éther palmitique du diéthylaminométhyl-tétradécylcarbinol, parabutyloxybenzhydrylamine..., etc., etc. ; mais, de tous ces corps, l'hydrate de cétylammonium est celui dont le complexe iodobismuthique est le plus fortement coloré (1).

(Travail du Laboratoire de Chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.)

(1) Les iodobismuthates de tricétylamine et de tétracétylammonium ayant été préparés à l'état pur ont été expérimentés en solution huileuse par M. le docteur Louis Fournier, à l'hôpital Cochin.

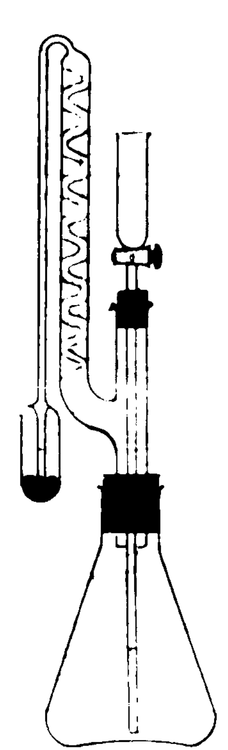
Leur action remarquablement profonde dans la syphilis humaine (négativation de la réaction de Wassermann dans tous les cas traités) n'a pu être utilisée à cause des accidents locaux qui apparaissent souvent tardivement, aux lieux d'injection.

NOTES DE LABORATOIRE

Apparail facilitant le dosage de l'azote nitrique; par MM. G. RIVIÈRE et G. PICHARD.

(20.9.1925.)

Cet appareil se compose d'une fioie d'Erlenmeyer de 250 à 300 cc. (1) dont le col reçoit un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de 15 mm. de diamètre, sur le côté duquel est soudé un condenseur de Vigreux relié par un tube de 4 mm. à un petit barboteur à mercure formant soupape.



Un entonnoir à robinet de 30 cc. à tube capillaire sert à introduire la sol. nitrique.

Nous employons cet appareil depuis 1908, pour le dosage de l'azote nitrique dans les nitrates et les engrais composés (2).

Il a toujours donné des résultats concordant absolument avec ceux fournis par le nitromètre de Lunge sur lequel il offre l'avantage de pouvoir effectuer des dosages exacts même en présence de quantités importantes de chlorures (3).

De plus, il est possible de conduire simultanément 10 à 12 dosages avec cet appareil sans nuire à leur exactitude.

M. G. Bailhache (*B. C. S.* 3e série, t. **31**) a présenté dans le même but un appareil dont dérive le nôtre.

Nous croyons utile de rappeler le mode d'emploi qui a peu varié.

Introduire dans la fiole d'Erlenmeyer de 250 à 300 cc. d'abord 30 cc. d'acide sulfurique pur, puis, *sans mélanger*, 50 cc. exactement mesurés de solution ferreuse (4), adapter le bouchon de caoutchouc qui porte le condenseur, le tube à entonnoir contenant 20 cc. de solution saturée de CO^3NaH

(1) Cette fiole peut être jaugée ou non mais elle doit être assez épaisse pour tenir le vide et cependant pouvoir être chauffée, on peut la remplacer par un ballon à fond rond et à col court.

(2) A l'exception de ceux qui contiennent des matières organiques solubles dans l'eau et capables de réduire les sels ferriques.

(3) Un mélange de 10 0/0 de nitrate de soude à 15,55 0/0 *n* et de 90 0/0 de chlorures donne 1,50 et 1,52 *n* alors qu'avec l'appareil de Lunge les résultats varient entre 0,50 et 0,95.

(4) 110 gr. de SO^4Fe7H^2O 75 cc. de SO^4H^2 pur pour compléter à 1 litre avec de l'eau.

dont on laisse écouler les 3/4 environ dans la fiole d'Erlenmeyer avant d'agiter vivement et de fermer le robinet pour éviter toute rentrée d'air.

Porter l'appareil sur un bain de sable chauffé préalablement. Le petit barboteur ayant reçu une quantité de mercure suffisante pour obturer le tube à dégagement (1 à 2 cc. environ).

Le liquide entre rapidement en ébullition; c'est alors que l'on ajoute, par petites portions, en attendant chaque fois que la pression intérieure se soit relevée, la solution nitrique dont le volume mesuré ne doit pas dépasser 20 à 25 cc. et dont la teneur en azote nitrique doit être telle qu'une notable partie du sel ferreux reste non oxydé.

On prolonge l'ébullition jusqu'à ce que la teinte brune du liquide ait disparu. On lave alors le tube à entonnoir avec 5 cc. de solution saturée de CO^3NaH puis, après 5' d'ébullition, si la solution ne s'est pas recolorée en brun, on retire l'appareil du bain de sable et le remplit d'eau distillée bouillante en enlevant le condenseur que l'on remplace par un bouchon de caoutchouc plein après avoir rincé le tube à entonnoir.

Il est important de verser l'eau distillée bouillante de telle sorte qu'elle reste à la surface du liquide sous jacent afin d'éviter les projections que produirait l'ébullition tumultueuse d'eau déjà très chaude surchauffée par son mélange avec une solution fortement sulfurique dont la température est au-dessus de 100°.

Après refroidissement mélanger et titrer l'excès de sel ferreux à l'aide du permanganate (1) la différence avec le titre primitif de la solution donne la quantité oxydée par NO^3H.

(Station Agronomique de S.-et-O.)

MÉMOIRES DEVANT PARAITRE PROCHAINEMENT

(1) Les chlorures ont été détruits par l'ébullition en présence d'un excès de SO^4H^2 et HCl éliminé avec la vapeur d'eau qui n'est pas condensée en totalité.

Le Gérant : G. RÉMOND.

PARIS. — Imp. PAUL DUPONT (Cl.). — 12.12.1925.